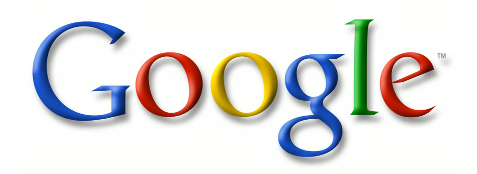
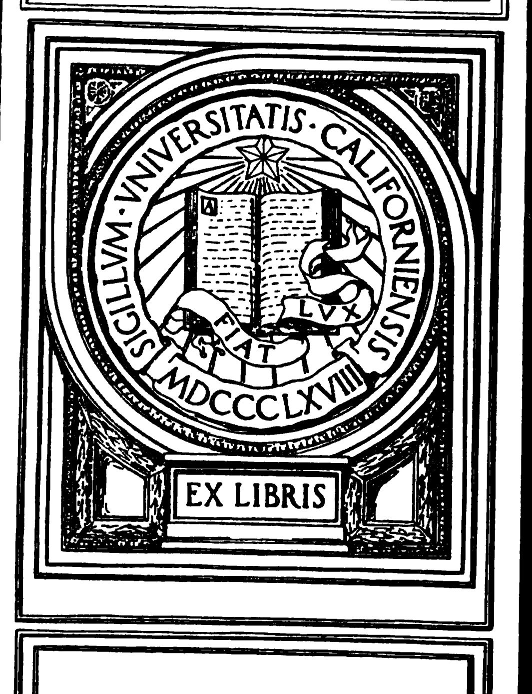



MEDICAL SCHOOL
LIBRARY
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT
LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS
COLLEGE OF PHARMACY



BOUND BY
. LEARY.
cramento & Leidesdorff Sts.
N FRANCISCO.



Ph



Jahresbericht

über die Fortschritte der

Pharmacognosie, Pharmacie

und

Toxicologie

herausgegeben

von

Med.-Rath Dr. Wiggers und **Dr. A. Husemann,**
Prof. in Göttingen. Prof. in Chur.

Neue Folge

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

5. Jahrgang. 1870.

(Der ganzen Reihe dreissigster Jahrgang).

Göttingen,
Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.
1871.

Nachricht.

Beim Gebrauch dieses Berichts möge beachtet werden, dass die darin angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein R. die von Reaumur oder ein F. die von Fahrenheit anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für“ anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Jahresberichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein C das Atom =75,12 vom Kohlenstoff, ein H das Atom =6,24 und ein Ħ das Aequivalent =12,48 vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte auf das des Sauerstoffs =100,000 bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um zur Vermeidung von sonst leicht möglichen Irrthümern durch sämmtliche Jahresberichte völlig consequent zu bleiben.

Literatur
für
Pharmacognosie und Pharmacie.

1870.

1. Wood & Beche: The Dispensatory of the United States of America. 14. Ed. Philadelphia 1870.
2. Squire: A Companion to the British Pharmacopoeia. 7. Edit. London 1870. Churchill.
3. Redwood: A Supplement to the Pharmacopoeia. A concise but comprehensive Dispensatory and Manual of Facts and Formulae for the Use of Practionners in Medicine and Pharmacy. 3. Ed. London 1870. Churchill.
4. The Hospital Pharmacopoeias of London. 2. Edition. London 1870. Churchill and Sons.
5. Tuson: A Pharmacopoeia, including the Outlines of Materia medica and Therapeutics. London 1869. Churchill and Sons.
6. Berlin: Commentarius medico-practicus in Pharmacopoeae suecicae Editionem septimam. Lund 1869. Gleerup.
7. Formulaire pharmaceutique des hôpitaux militaires, rédigé par le Conseil de Santé des armées et approuvé par le Ministre de la guerre. Paris 1870.
8. Staas: Die Preussischen Apothekergesetze mit sämmtlichen Ergänzungen und Erläuterungen für den practischen Gebrauch zusammengestellt. 3. Aufl. Berlin 1870. Gaertner.
9. Müller: Berlin's Sanitätswesen. Ein Führer für Fremde und für Heimische. Berlin 1870. Bei F. Enslin.
10. Bernatzik: Die Receptur in dem von der Pharmacopoe neu eingeführten metrischen Gewichtssystem. Wien 1870. Braumüller.
11. Riche: Manuel de Chimie medicale et pharmaceutique. Paris 1870. Chez Germer-Bailliere.
12. J. Baker Smith: A Pharmaceutical Guide to the first and second Examinations. London 1870. Churchill and Sons.
13. Geerts: Handleiding tot het leerling-Apothekers-Examen. Leeuwarden 1860. Akkeringa.
14. Wurtz: Histoire de doctrines depuis Lavoisier jusqu'à nos jours. Paris 1869. Hachette.
15. Wurtz: Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit. Deutsch herausgegeben von Oppenheim. Berlin 1870. Oppenheim. (Discussionen über dieses Werk von Kolbe, Volhard und der russischen chemischen Gesellschaft in: Journ. für pract. Chemie. N. F. II, 1; 173 und 381. — Petersburger Zeitung No. 271 und Berichte d. ch. Ges. zu Berlin III, 873.)
16. Penned: Notice pour servir à l'Histoire général de Pharmacie. Paris 1869.
17. Henkel: Allgemeine Waarenkunde. Eine systematische Darstellung der wichtigsten im Handel erscheinenden Natur- und Kunstproducte. Erlangen 1870. Bei Enke.
18. Henkel: Die Elemente der Pharmacie. Unter Mitwirkung von Prof. Jäger und Städel. Mit zahlreichen Holzschnitten. Breslau 1870. Bei Günther.

19. Henkel: Waaren-Lexicon für Droguisten, Apotheker und Kaufleute, eine specielle Charakteristik der gangbaren Droguen, Colonialwaaren, Chemikalien und Farbwaaren, nebst Anleitung zur Prüfung derselben und Bestimmung ihrer Güte. 2. Aufl. Berlin 1871. Bei Simion.

20. Lescher: The Elements of Pharmacy: Materia medica, Botany, Chemistry, Pharmacy, Prescriptions and practical Manipulation. London 1870. Churchill and Sons.

21. Lescher: Introduction to the Elements of Pharmacy; or, the „minor and major Examinations." A guide to the principal Points in Materia medica, Botany, Chemistry, Pharmacy etc. London 1869. Churchill.

22. Schwarzkopf: Lehrbuch der Pharmacognosie und Pharmacologie etc. Leipzig & Heidelberg 1871. Bei Winter.

23. Frank: Pflanzentabellen zur leichten, schnellen und sicheren Bestimmung der höheren Gewächse Nord- und Mitteldeutschlands. Leipzig 1869. Bei Weissbach.

24. Hager: Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunst-Erzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel. Mit zahlreichen Holzschnitten. Breslau 1870. Bei Günther.

25. Duflos: Handbuch der angewandten, pharmaceutisch- und technisch-chemischen Analyse, als Anleitung zur Prüfung chemischer Arzneimittel und zur Visitation der Apotheken, wie als Wegweiser zur Untersuchung und Beurtheilung von der Pharmacie, den Künsten, den Gewerben und der Landwirthschaft angehörenden chemischen Präparaten und Fabrikaten. Unter Berücksichtigung der älteren nnd neueren Pharmacopöen Deutschlands, Oesterreichs, der Schweiz, Englands, Frankreichs und Russlands. 4. neu bearbeitete Auflage. Ein Ergänzungsband zu den verschiedenen Ausgaben von des Verfassers „Chemischen Apothekerbuchs." Breslau 1871. Bei Hirt.

26. A. Husemann und Th. Husemann: Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht. 2. u. 3. Lieferung. Berlin 1870. Bei J. Springer.

27. Peckolt: Analyses de Materia medica Brasileira dos productos, que forao primiados nas exposiçoes nationaes e na exposi universal de Parisi om 1867. Rio de Janeiro 1869.

28. Dragendorff: Materialien zu einer Monographie des Inulins. St. Petersburg 1870. Im Verlag der Kaiserlichen :Hofbuchhandlung von Schmitzdorff (C. Böttger).

29. Prantl; Das Inulin. Ein Beitrag zur Pflanzengeographie. Ein von der philosophischen Facultät zu München gekrönte Preisschrift. München 1870. Bei Kaiser.

30. Liebig: Ueber Gährung, über Quelle der Muskelkraft und Ernährung. Leipzig & Heidelberg 1870. Bei Winter.

31. Rees: Botanische Untersuchungen über die Alkohol-Gährungspilze. Mit 4 lithographirten Tafeln und 3 eingedruckten Holzschnitten. Leipzig 1870. Bei Felis.

32. Schneider: Rationelle Fabrikation der Kartoffelstärke und des Syrups und Zuckers aus derselben. Berlin 1870. Bei Kortkamp.

33. Emele: Die Darstellung des Chloralhydrats. Berlin 1869. Bei Grieben.

34. Lebaigne: Observations sur la préparation, les propriétés physiques et chimiques du Chloral et de ses Composés. Paris 1870. Chez Renon & Maulde.

35. Franzl: Explosive Nitrilverbindungen, insbesondere das Dynamit, dessen Eigenschaften und Verwendung in der Militair- und Civil-Technik. Wien 1869. Bei Gerold.

36. Pubetz: Uebersichtliche Darstellung der aus dem Steinkohlentheer erzeugten und abgeleiteten Farbstoffe. Berlin 1970. Bei Springer.

37. Quaritzius: Die künstliche Darstellung aller gangbaren moussirenden Getränke, sowohl der Schaumweine wie auch der verschiedenen Mi-

neralwasser. Nebst circa 500 Analysen der berühmtesten Heilquellen Deutschlands und der angrenzenden Länder. 3. Auflage nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft etc. durchaus neu bearbeitet von Dr. N. Graeger. Weimar 1870. Bei Voigt.

38. Schulze: Lehrbuch der Fabrikation von Mineralwassern, insbesondere von Selterser- und Sodawasser, so wie von moussirenden Limonaden und künstlichem Champagner. Berlin 1870. Bei Gerschel.
39. Weddell: Notes sur les Quinquinas. Paris 1870. Chez Victor Masson et fils.
40. Copy of all Correspondance between the Secretary of State for India and the Governor-general, and the Governors of Madras and Bombay relating to the Cultivation of Cinchona Plants from April 1866 to April 1870. Return ordered by the House of Commons to be printed. London 1870.
41. Balanger (Director des botanischen Gartens auf Martinique): Essai on the Cultivation of Cinchona. Paris 1870. Chez Paul Dupont.
42. G. Bernoulli: Uebersicht der bis jetzt bekannten Arten von Theobroma. Separat-Abdruck aus den „Denkschriften der allgemeinen schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Bd. XXIV.“ Zürich 1869.
43. Oliver: First book of indian botany. With numerous Illustrations. London 1870. Macmillan.
44. Wood: The american botanist and florist. With lessons in the structure, life and growth of plants, and a analytical flora. New York (London: Trübner).
45. Mohr: Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. 3. Auflage. Braunschweig 1870. Bei Vieweg.
46. v. Gorup-Besanez: Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse für Mediciner, Pharmaceuten, Landwirthe und Chemiker. Braunschweig 1871. Bei Vieweg.
47. Wolff: Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Untersuchung anorganischer Stoffe. Berlin 1870. Bei Wiegandt & Hempel.
48. Trommsdorff: Statistik des Wassers und der Gewässer. Erfurt 1869. Bei H. Neumann.
49. Wittstein: Taschenbuch der Geheimmittellehre, eine kritische Uebersicht aller bis jetzt untersuchten Geheimmittel für Aerzte und Apotheker, aber auch zur Belehrung und Warnung für Jedermann. 3. Aufl. Nördlingen 1871. Bei C. H. Beck.
50. Le monde pharmaceutique; Journal des Intérèts scientifiques et pratiques, moraux et professionnels du Corps pharmaceutique. Paris.
51. Office central des Pharmaciens, publiant tous les renseignements utiles à la pharmacie et à la médecine. No. 1 (15 Nov. 1869).
52. Pharmaceutischer Kalender für Nord-Deutschland auf das Jahr 1870. Berlin. Bei Springer.
53. Vorwerk: Pharmaceutischer Kalender für das Jahr 1870. (Soll für das Jahr 1871 nicht erscheinen).
54. Vorwerk: Pharmaceutische Wochenschrift für das Jahr 1871.
55. Klinger: Pharmaceutischer Kalender auf das Jahr 1871. Wien, bei Fromme.
56. Herr: Der practische Arzt. Jährlich 12 Nummern. Wetzlar 1870. Bei Rathgeber.
57. Anacker: Der Thierarzt. Jährlich 12 Nummern. Wetzlar 1870. Bei Rathgeber.
58. Proceedings of the american Pharmaceutical Association. Year 1869. Philadelphia 1870. Merrihew & Son.
59. Bartlett & Ebert: The Pharmacist and Chemical Record. A monthly Journal, devoted to Pharmacy, Chemistry and the Collateral Sciences. Vol. III. Chicago 1870.

60. The Yearbook of Pharmacy, containing the proceedings at the yearly Meeting of the British Pharmaceutical Conference, and a Report on the progress of Pharmacy, which will includes notices of all pharmaceutical papers, new processes, preparations and Formulae published throughout the world. London 1870. Churchill & Sons.
61. Fristedt: Pharmacognostisk Charta öfver Jorden. Med uteslutande Afseende på svensca Pharmakopoeens sjunde Uplaga. Upsala 1870. Bei Schulz.
62. Watson: Index to the Native and Scientific Names of Indian and other Eastern economic Plants and Products. London: India Museum. 1868.

Zu einer specielleren Beurtheilung sind mir die, in der hier für das Jahr 1870 ausgewählten Literatur unter No. 25, 26, 49 und 61 aufgeführten Werke freundlichst mitgetheilt worden, und verfehle ich daher nicht, in der planmässigen Allgemeinheit und Kürze mich in folgender Weise darüber auszusprechen:

1. Das Werk von Duflos (No. 25) tritt in Rücksicht auf die zu beklagenden Worte, mit denen derselbe in dem Schlusssatz der Vorrede zu seinem im Jahrsberichte für 1868 S. 6 besprochenen Apothekerbuche gleichsam von uns Abschied nahm, eigentlich unerwartet, aber dafür nun um so erfreulicher auf, als sich daraus kund gibt, dass er, wenn ihn auch körperliche Zufälle in seinem vorgerückten Alter zur Aufgabe seiner akademischen Lehrerthätigkeit nöthigten, seine Geisteskraft doch noch so ungeschwächt bewahrt hat, um ein so treffliches literarisches Product, wie das vorliegende Buch, beschaffen zu können, und dass es ihm auch in seinem zurückgezogenen Leben noch ein Bedürfniss geblieben ist, mit seinen vielseitigen und gründlichen Kenntnissen der Welt noch fortwährend nützlich zu werden. Möge daher dieses Werk noch nicht das letzte von ihm seyn!

Das Buch ist gleichwie das genannte Apothekerbuch mit seinem Bildniss geziert, und es bedarf wohl keiner empfehlenden Besprechung mehr, nachdem seine ihm vorangegangenen 3 Auflagen eine sehr verbreitete Aufnahme und schon dadurch die Brauchbarkeit und Wichtigkeit desselben völlig hinreichend bekunden. In dieser neuen Auflage kann es seinen Ruf nur von Neuem wieder beleben, indem es sich in derselben nicht allein ganz neu und zeitgemäss durchgearbeitet, sondern auch noch sehr erweitert präsentirt, namentlich sind die wichtigsten neueren Präparate und viele nur technisch und chemisch wichtige Körper, womit der Apotheker häufig in Berührung kommen kann, darin aufgenommen. Der Text ist ausserordentlich klar, für Jedermann verständlich und überall leicht den selbst dabei thätig gewesenen practischen Forscher bekundend, und was Ref. noch besonders rühmend hervorheben zu müssen glaubt, besteht darin, dass der Verf. sich nur bekannter unzweideutiger Namen, Symbole und Formeln, die letzteren ganz nach Berzelius, bedient und die Atomgewichte für den Wasserstoff, H=1, berechnet in Anwendung gebracht hat.

Für Diejenigen, welche das Buch noch nicht kennen, möge bemerkt werden, dass es wesentlich zu dem genannten Apothekerbuche gehört und sich an dasselbe in der Art anschliesst, dass es ergänzt und ausführlicher behandelt, was darin aufzunehmen nicht in dem Plane dazu lag, den Besitzern desselben aber noch nothwendig und wünschenswerth seyn musste.

Je mehr sich leider die Selbstbereitung der Präparate aus den Apotheken verliert, desto grösser wird das Bedürfniss, die eingekauften Gegenstände gründlich und gewissenhaft auf ihre gesetzliche Anwendungsfähigkeit zu prüfen, wodurch man sich oft in mehr Schwierigkeiten und Unsicherheiten verwickelt, als die Selbstbereitung in Gefolge haben würde. Zu einer solchen pflichtmässigen Prüfung gehört nämlich nothwendig 1) eine genaue

Kenntniss gerade derjenigen Attribute von den Präparaten, wodurch man sicher erfährt, dass sie das wirklich sind, was sie seyn sollen; 2) eine wissenschaftliche Beurtheilung abweichend gefundener Eigenschaften auf etwaige Fehler, namentlich auch auf solche, welche noch nicht beobachtet worden sind; 3) Feststellung ganz falscher Präparate oder fremder Stoffe in denselben mit Reagentien; 4) Herbeischaffung der dazu nöthigen Reagentien und der zu ihrer Anwendung erforderlichen Utensilien von brauchbarer Beschaffenheit, und 5) eine nur durch häufige Uebungen zu erreichende Geschicklichkeit, mit diesen Hülfsmitteln die Prüfungen practisch regelrecht auszuführen. — Ueber alle diese Desiderate wird man in dem neuen Buche nicht leicht vergebens um Belehrung und Anweisung nachsuchen. — Druck und Papier sind dem Buche würdig ausgezeichnet, und der erstere auch völlig correct.

2. Unter No. 26 habe ich das Erscheinen der beiden folgenden Hefte des nach dem ersten Hefte schon im vorigen Jahresberichte S. 8 besprochenen Werks von A. Husemann und Th. Husemann angezeigt. Im Laufe der weiteren Bearbeitung dieses nach einem ganz neuen Plane angelegten Buches sind die, bei allen einzelnen Artikeln nach gleichmässiger Gründlichkeit und Vollkommenheit strebenden Verfasser zu der Ueberzeugung gekommen, dass dasselbe mit diesen beiden projectirten Heften ohne planwidrige und nur nachtheilige Beschränkung noch nicht, wie gewiss auch jeder Sachverständige vorhergesehen haben wird, zu Ende geführt werden könne, und ist ihnen auch der Verleger, in Folge einer allgemein sehr beifälligen Aufnahme des Buchs, bereitwillig entgegen gekommen, dasselbe erst mit einem vierten Heft im Anfange des Jahrs 1871 abschliessen zu dürfen, über welche getreue Erfüllung der Versprechungen von Seiten der Verfasser sicherlich kein Abnehmer zürnen wird, indem alles, was ich im vorigen Jahresberichte über die vortreffliche Bearbeitung des ersten Heftes dieses originellen Werks rühmend zu sagen Veranlassung fand, im gleichen Grade auch über die der beiden jetzt hinzugekommenen Hefte ausgesprochen werden muss.

Während das erste Heft ausser einer allgemeinen Einleitung einen Theil der so wichtigen und interessanten organischen Pflanzenbasen abhandelte, reicht deren Bearbeitung noch so weit in das zweite Heft, dass darin erst auf den letzten 6 Seiten von S. 523 an mit der zweiten Abtheilung, den Pflanzensäuren und indifferenten Stoffen, begonnen werden konnte, welche dann den Gegenstand des dritten Hefts bis zum Peucedanin auf S. 816 bilden, so dass wir also den Rest davon und die dritte Abtheilung, welche die so wichtigen ätherischen Oele, Harze und Fette vorführen und abhandeln wird, in dem vierten Heft als Schluss nebst Titel und Inhaltsverzeichniss zu erwarten haben.

3. Das Werk von Wittstein (No. 49) hat offenbar seinen wichtigen Endzweck, nämlich für die so wünschenswerthe Unterdrückung der Geheimmittel durch Belehrung ernstlich mitzuwirken, nicht verfehlt. Wer hierzu mitwirkt, erwirbt sich sicher den grössten Dank der menschlichen Gesellschaft, zumal es sich bei den Geheimmitteln nicht bloss um einen oft grossartigen Betrug durch unerhörte Preise, sondern auch um bedauerliche Nachtheile handelt, welche der Gebrauch derselben in Gefolge hat, entweder weil sie der Gesundheit sehr schädlich seyn können oder gar nichts nützen und die Zeit einer leichten und glücklichen Heilung verstreichen lassen. Meiner Ansicht nach hat Wittstein den allein richtigen Weg gewählt; hört der nicht Sachkundige von Apothekern oder Aerzten solche Mittel nachdrücklich verdammen, so wittert er darin Brodneid und gebraucht sie deswegen erst recht, bekommt er aber eine ruhig und wohlmeinend gehaltene Aufklärung von unpartheiischer Seite in einem Buche selbst zu lesen, so kann der Erfolg wohl nicht zweifelhaft werden. Dass man ferner schon angefangen hat, nach einer solchen Aufklärung zu suchen, beweist schon das Bedürfniss einer dritten Auflage von Wittstein's Werke, und dass dasselbe erfolgreich wirkt, lehrt offenbar das sichtbar gewordene Verschwinden zahlreicher, sonst allgemein verlangter Geheimmittel vom öffentlichen Schauplatze, wofür aller-

dings noch immer wieder andere, theils dieselben unverändert oder etwas abgeändert unter anderen Namen und theils auch ganz neue wieder auftauchen, in Betreff welcher daher nichts anderes übrig bleibt, als dieselben in gleicher Weise fortwährend zu untersuchen und mit der bestimmten Erklärung zu kennzeichen, dass sie keine noch unbekannte Stoffe betreffen, wie denn auch Wittstein in der neuen Auflage seines Buchs eine grosse Anzahl von neuen Geheimmitteln nach eignen und Anderer Prüfungen characterisirt hat, und muss meiner Ansicht nach Jeder zu einer immer allgemeineren Verbreitung desselben alles Mögliche beitragen.

4. Das Werk von Fristedt (No. 61) ist eine höchst saubere und nette Landcharte von allen Theilen der Welt in ihrer geographischen Lage, Verbindung, Gestalt und relativen Grösse, abgegrenzt durch verschiedene Farben und mit eingedruckten Namen. Statt der Namen für Städte etc. sind in allen den Welttheilen die Namen der rohen Arzneikörper an den Localitäten aufgedruckt, wo dieselben gewonnen werden, so dass man auf einen Blick die specielle Herkunft der Droguen und ihre Handelswege zu uns mit einem Blick auffassen und verfolgen kann. Wie leicht einzusehen, kommt ein und dasselbe Mittel wiederholt und überhaupt in allen den Theilen vor, wo es seine Heimath hat.

Für alle Diejenigen, welchen die Geographie namentlich die der entfernten Welttheile mehr oder weniger abhanden gekommen ist, bietet diese Charte ein vortreffliches und anziehendes Mittel dar, sich über die genannten und häufig sehr vernachlässigten Anforderungen der Pharmacognosie zu belehren.

I. Pharmacognosie.

a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

1. Allgemeine Pharmacognostische Verhältnisse.

Cultur von Arzneigewächsen. In einer sehr wohlwollenden Weise mahnt Dr. med. Waltl (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 42) die Apotheker an die alten und rühmlichen, aber in neuerer Zeit zu sehr abhanden gekommenen Sitten, ihre Mussestunden in dem Maasse, wie sie die täglichen Berufsarbeiten namentlich in kleineren Geschäften übrig lassen, theils nach dem Vorbilde eines Scheele den wissenschaftlichen und practischen Studien der ihrem Fach angehörigen Naturwissenschaften und theils eben so angenehmen als zweckmässigen und mit der Würde des Standes sehr wohl vereinbarenden Nebenbeschäftigungen zu widmen, einerseits um nicht allein selbst mit den Fortschritten jener Wissenschaften weiter zu gehen und erweiternde Beiträge für dieselben zu liefern, sondern auch ihre Gehülfen und Lehrlinge gebührend zu belehren, wobei sie wegen der durch die Taxen gesicherten Einkünfte gerade nicht so knauserig zu seyn brauchten, und anderseits um dadurch zugleich auch pecuniäre Vortheile zu erzielen.

In der letzteren Beziehung empfiehlt Waltl vor allem (gleichwie Hanbury — Jahresb. für 1867 S. 7 — den Anbau gewisser exotischer Arzneigewächse) die Cultur von leicht herbeizuschaffenden und erziehbaren Arznei- und anderen Nutz-Pflanzen, mit denen sich dann die Apotheker nicht allein selbst in vorzüglicher Qualität versorgen, sondern auch von Droguisten bezogene Waaren, anstatt mit baarem Gelde, vortheilhaft berichtigen könnten. Als hierzu sich eignende *Arzneipflanzen* nennt Waltl: Mentha piperita, M. crispa, M. Pulegium, Melissa officinalis, Thymus Serpyllum, Althaea officinalis, A. rosea, Salvia officinalis, Datura Stramonium, Hyoscyamus niger, Digitalis purpurea, Foeniculum officinale, Pimpinella Anisum, Angelica sativa, Imperatoria Ostruthium, Cichorium Intybus, Cnicus benedictus, Papaver somniferum (für Opium etc.), P. Rhoeas, Sinapis nigra et alba, Anacyclus Pyrethrum, Melilotus officinalis, Ruta graveolens, Prunus Padus und Gaultheria procumbens, und als anderweitige Nutzpflanzen: Monarda didyma, Dracocephalum Moldavica, Nigella damascena, Philadelphus coronarius, Lilium candidum, Lonicera caprifolium et Periclymenum, Anthoxanthum odoratum, Reseda odorata, Mimu-

lus moschatus, Ocymum basilicum, Amblyolepis setigera und Artemisia Dracunculus mit kurzen Andeutungen ihrer Verwerthung.

Zu den wünschenswerthen Nebenbeschäftigungen rechnet Waltl das Einsammeln officineller Theile von wildwachsenden Arzneipflanzen (zumal dadurch zugleich auch arme Leute dem Müssiggange und Betteln entzogen würden), so wie auch die Bereitung von Extracten und anderen vortheilhaft und belehrend herstellbaren chemischen Präparaten, um sich nicht allein mit allen diesen Substanzen selbst zu versorgen, sondern sie auch in den Handel zu bringen.

Alle diese wohlmeinenden Rathschläge sind nicht neu, aber gegenwärtig gewiss mehr wie jemals in Erinnerung zu bringen.

In einem Nachtrage hierzu glaubt Waltl (am angef. O. S. 47) ferner die Aerzte auf 2 von ihm selbst cultivirte Gewächse als wahrscheinlich sehr werthvolle Heilpflanzen aufmerksam machen zu sollen, nämlich auf

Cassia marylandica, einen schönen Zierstrauch seines Gartens, dessen Blätter seiner Ansicht nach eben so wirken dürften, wie die bei uns officinellen Sennesblätter, so dass er nicht einsieht, warum wir diese letzteren aus Asien und Afrika holen sollen. Bekanntlich ist dieser Strauch in Nordamerika einheimisch und werden dort die Blätter davon (Jahresb. für 1866 S. 140) schon lange allgemein angewandt mit dem Resultat, dass sie zwar angenehmer schmecken, aber schwächer und unsicherer wirken, wie die bei uns gesetzlichen Sennesblätter. — Und auf die

Grahamia aromatica, eine schöne Synantheree, deren Heimath Waltl nicht erfahren konnte, und die in allen ihren Theilen nach Birnenäther riecht. Da man in den Augen ein starkes Brennen empfindet, wenn man sie mit den Fingern etwas reibt, womit man die Samen der Pflanze im September gesammelt hat, so glaubt Waltl, dass Aqua Grahamiae aromaticae ein werthvolles Augenmittel seyn könnte.

2. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

Maltinum. Im Jahresberichte für 1868 S. 11 habe ich mitgetheilt, wie Dubrunfaut das gleichsam vital wirkende, aber auch jetzt noch nicht im völlig isolirten und activen Zustande bekannte

Diastas mit dem Namen *Maltin* belegt und eine Verbindung davon mit Gerbsäure, mithin ein

Gerbsaures Maltin darzustellen gelehrt hat, mit dem man in einfachster und bequemster Weise die sogenannten Stärkeformen in Traubenzucker verwandeln kann.

Dr. Coutaret (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIII, 226) gibt nun an, dass er bei seiner Praxis seit 6 Jahren in dem Maltin das wichtigste Verdauungsmittel für Kohlehydrate erkannt und mit

demselben bei der Behandlung von Dyspepsie die besten Erfolge erzielt habe. Er nennt es daher einen künstlichen Speichel, ein vegetabilisches Ptyalin. Da dasselbe nun in Folge dieser Erfahrungen, deren specielle Angabe nicht hierher gehört, und wegen seiner anderweitigen völligen Unschädlichkeit wohl in den Arzneischatz aufgenommen zu werden Hoffnung hat, so weise ich in Betreff der Bereitung des gerbsauren Maltins auf den citirten Jahresbericht hin, indem diese Verbindung zum steten Vorräthighalten in Apotheken die geeignetste Form seyn dürfte, ohne aber damit ausdrücken zu wollen, dass Coutaret es gerade in dieser Form angewandt habe, vielmehr scheint er den betreffenden Körper in der unreinen Gestalt benutzt zu haben, worin man ihn *Diastas* nennt, und wie man ihn aus einer geklärten Infusion des Gerstenmalzes mit lauwarmem Wasser bekanntlich durch Alkohol ausgefällt bekommt. Er nennt das Mittel jedoch „Maltin“ und „Pflanzendiastas“ und bemerkt nur, dass man es aus Gerstenmalz durch Maceriren mit lauwarmem Wasser gewinne. Vielleicht hat er daher auch nur einen solchen Auszug direct gebraucht, der dann natürlich jedes Mal frisch hergestellt werden müsste.

Diastas. Wittich (Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie III, 339) hat gezeigt, dass man das Diastas aus nicht keimenden, trocknen und zerstampften Früchten vom Waizen und Gerste durch eine mehrtägige Maceration mit Glycerin, Abpressen und Filtriren eine haltbare und kräftig wirkende Lösung von Diastas erhalten kann, um damit Stärke in Zucker zu verwandeln.

Eine solche die Stärke in Zucker verwandelnde reine und haltbare Lösung von einem oder mehreren noch unbekannten Fermentstoffen in Glycerin soll man nach Wittich auch aus verschiedenen Organen der Thiere herstellen können, z. B. aus dem *Pankreas* auf die Weise, dass man ihn aus dem eben getödteten Körper nimmt, sofort zerkleinert, durch Waschen mit Wasser möglichst von Blut befreit, 24 Stunden lang in absoluten Alkohol legt, den Alkohol nun abgiesst, lufttrocken werden lässt, zum feinen Pulver zerstösst und zerreibt, dieses nun mehrere Tage lang mit Glycerin macerirt, dasselbe dann abpresst und filtrirt. — In gleicher Weise soll man auch das

Emulsin aus zerkleinerten süssen Mandeln mit Glycerin ausziehen können.

Besondere Aufmerksamkeit verdient dabei die Erfahrung von Wittich, dass man aus diesen Lösungen in Glycerin die zuckerbilden Fermente durch Alkohol ausfällen und sie dann durch mehrmaliges Wieder-Auflösen und Ausfällen in Gestalt von Pulvern darstellen kann, welche kaum noch Spuren von Eiweiss einschliessen und welche ihre Eigenschaft, die Stärke in Zucker zu verwandeln noch vollkommen bewahrt haben.

Auf diesem Wege scheint man also die hierher gehörigen Körper einmal rein darstellen und dann zeitgemäss chemisch studiren zu können, wie es bisher wegen ihrer nicht völligen Isolirung noch nicht genügend geschehen konnte.

Inulin. Bereits im vorjährigen Berichte S. 24 wurde einer umfangreichen Arbeit von Dragendorff über diesen Körper gedacht, welche, in der Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland VIII. Hefte 8—12 erscheinend, bei der Abfassung des Berichts dem Referenten noch nicht vollständig vorlag. Dieselbe ist jetzt als besondere Schrift (S. 4 sub 28 dieses Berichts) herausgegeben und bedarf einer Berücksichtigung in diesem Referate nicht nur, weil sie unsere Kenntnisse über das Inulin erheblich erweitert, sondern ganz besonders auch deshalb, weil aus etwas späterer Zeit eine weitere grössere Studie über denselben Stoff als eine von der Universität München gekrönte Preisschrift vorliegt, welche von K. Prantl ohne Kenntniss der Dragendorff'schen Untersuchungen ausgeführt ist. Prantl's Arbeit wurde sowol als selbstständiges Buch (S. 4 sub 29 dieses Berichts) publicirt als auch in das N. Repertorium für Pharmacie XIX, 641—656 aufgenommen.

Beide Forscher sind bezüglich der Verbreitung des Inulins im Pflanzenreiche zu der Ueberzeugung gekommen, dass dasselbe sich fast ausschliesslich in den unterirdischen Pflanzentheilen zwei- oder mehrjähriger Pflanzen der Synanthereenfamilie findet, wonach der dem Inulin von Mulder angewiesene Platz unter den allgemein im Pflanzenreiche verbreiteten Stoffen von demselben in Zukunft nicht mehr behauptet werden kann. Dragendorff lässt unter den nicht zu der angegebenen Familie gehörigen Pflanzen den Gehalt an Inulin nur bei der im Mittelmeere häufigen Alge *Acetabularia mediterranea* Lamoir. nach Sachs und Nägeli zu, doch machen gerade dies die von Prantl an getrockneten Exemplaren angestellten Untersuchungen sehr zweifelhaft. Prantl konnte nämlich die von Nägeli darin wahrgenommenen und von ihm als Sphärokrystalle beschriebenen eigenthümlichen Gebilde, welche Sachs als Inulin gedeutet hat, nicht constatiren, wohl aber die von Nägeli ebenfalls gesehenen Anhäufungen von kleineren kugeligen Körpern, die, obschon sie sich mit Jod nicht blau färben, doch sicher kein Inulin sind, da sie sich auch bei anhaltendem Kochen mit Wasser nicht auflösen. Dagegen will Prantl in der Wurzel eines Blüthenknospen tragenden Exemplars von

Campanula rapunculoides L. ziemlich viel Inulin gefunden haben, welche Pflanze Dragendorff neben *Scabiosa atropurpurea* L. und *Lobelia fulgens* Willd. als vergeblich von ihm auf Inulin geprüft anführt, und deren Inulingehalt, wenn er durch Nachprüfung Bestätigung findet, um so auffallender erscheint, da auch Prantl in anderen Species der Gattung Campanula, sowie von *Phyteuma* und *Jasione*, kein Inulin, freilich auch kein Amylum, welches er auch in den Wurzeln von *Lobelia Dortmanna* und der Dipsaceen vermisste, fand.

Aus der Familie der Synanthereen sind von Dragendorff als inulinhaltig folgende bisher nicht in dieser Beziehung untersuchte Species nachgewiesen: *Helianthus strumosus* L., *Arnica montana* L., *Lactuca Scariola* L., *Onopordon illyricum* L., *Calendula officinalis* L., *Hieracium scabrum* Aix (hier mehr in der Rinde der

Nebenwurzel als im Mark und der Rinde des Hauptwurzelstockes) und *Cephalaria procera* F. u. L., ausserdem nicht mit voller Sicherheit *Centaurea Jacea* L. Prantl fand das Inulin neu in *Hieracium Nestleri* Vill., *H. staticifolium* Vill., *H. tridentatum* Vill., *Crepis biennis* L., *Lactuca perennis* L, *Scorzonera purpurea* L., *Hypochaeris radicata* L., *H. maculata* L., *Aposeris foetida* DC., *Cirsium rivulare* Lk., *C. oleraceum* Scop., *C. bulbosum* DC., *C. arvense* Scop., *Centaurea Jacea* L., *C. montana* L., *C. phrygia* L., *C. axillaris* L., *C. maculosa* L., *C. Scabiosa* L., *Senecio nemorensis* L., *Achillea Ptarmica* L., *A. Millefolium* L., *Pulicaria dysenterica* Grtn., *Aster parviflorus* Nees, *A. alpinus* L., *Petasites* Bmg., *P. spurius* Rchb., *Adenostylis alpina* Bl. u. Fing., *A. albifrons* Rchb. und *Eupatorium cannabinum* L., endlich, wie auch Dragendorff in *Calendula officinalis* L., bezüglich welcher Pflanze Prantl hervorhebt, dass er nur in einem einzigen, wahrscheinlich ausdauernden Exemplare gegen Ende der Blüthezeit, und zwar nur in einer Zellschicht der Wurzelrinde, dagegen zu keiner Zeit bei anderen Exemplaren das Inulin constatirt habe. Im Uebrigen konnten weder Dragendorff noch Prantl (welcher Letztere eine nicht unbeträchtliche Anzahl dahin gehöriger Compositen untersucht hat) das Inulin in einjährigen Species finden, und dürfte daher die Angabe von einem Inulingehalte der Wurzel von *Anacyclus officinarum* Hayne entweder mit Prantl als auf einer Verwechslung der deutschen und römischen Bertramswurzel beruhend anzusehen oder diese Ausnahme mit Dragendorff so zu deuten sein, dass die betreffende Pflanze in ihrer warmen Heimath und in ihrer Urform zweijährig ist, während sie in Deutschland, wo sie nur cultivirt wird, einjährig ist. Von Dragendorff findet auch die Angabe, dass *Helianthus annuus* L. Inulin enthalte, Widerlegung. Beide Autoren haben auch eine grosse Anzahl diverser zweijähriger Synanthereen mit negativem Erfolge auf Inulin geprüft; doch erscheint eine Aufzählung an diesem Orte überflüssig, da es sich einerseits um Pflanzen handelt, deren nächste Verwandte im System Inulin führen (Prantl fand z. B. das Inulin nicht in *Scorzonera humilis* L. und *Centaurea austriaca* L., Dragendorff nicht in *Centaurea glastifolia* L. und *C. salicifolia* DC.), andrerseits Species vorkommen, in denen der eine Forscher Inulin fand, der andere aber nicht, wie *Arnica montana* L., die Dragendorff als inulinhaltig angibt, während Prantl darin kein Inulin constatirte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Inulin bei den betreffenden Pflanzen nicht vollständig fehlt, sondern nur zu Zeiten und unter gewissen Verhältnissen darin vorkommt, da Prantl in den betreffenden Compositen keinen Stoff vorfand, welcher das Inulin, als Reservenahrungsstoff, wofür es nach den Resultaten beider Forscher ohne Zweifel anzusehen ist, ersetzen könnte.

Was die Verhältnisse, unter denen das Inulin vorkommt, betrifft, so glaubt Prantl, dass sie nicht so einfach seien, wie man früher annahm, so dass jede zwei- oder mehrjährige Composite das Maximum des Inulingehaltes im Herbste erreiche; vielmehr

nehme letzterer bei zweijährigen Pflanzen (z. B. *Arctium* Lappa) im ersten Jahre zu, im zweiten wieder ab, bis er während der Blüthezeit völlig verschwunden sei, während bei mehrjährigen mindestens zwei Typen zu unterscheiden seien, nämlich 1) jedes Jahr Blüthen producirende Pflanzen, bei denen das Inulin jedes Jahr theilweise verbraucht und wieder neugebildet wird. Inulingehalt während des ganzen Jahres andauernd, mit dem Maximum im Herbste (Taraxacum, Aposeris, Helianthus, Dahlia, Inula, Petasites u. s. w.) und 2) durch die Fruchtproduction sich so erschöpfende Pflanzen, dass dasselbe Individuum erst wieder nach einigen Jahren blühen kann, z. B. Cichorium Intybus, wo nach Prantl die Wurzel rein vegetativer Exemplare inulinreich, die blühender inulinfrei ist.

Im Uebrigen lehren die mikrochemischen Untersuchungen Prantl's, bezüglich deren Details auf das Original verwiesen werden muss, dass, wie früher auch Sachs angegeben, das Inulin bei den Synanthereen nur theilweise die Rolle des Amylums vertritt, indem das Amylum bei denselben alle seine Functionen verrichtet wie bei den übrigen grünen Pflanzen und nur in den Reservestoffbehältern durch andre Stoffe, in den Samen durch Oel und in den unterirdischen durch Inulin ersetzt ist. Dragendorff hat über die Entstehung und Verwendungsweise des Inulins im Pflanzenkörper die folgenden Sätze formulirt:

1) Das Inulin findet sich, wie es scheint, nicht in den Samen solcher Pflanzen, deren unterirdische Theile es führen (z. B. Cichorium). 2) In den oberirdischen grüngefärbten Pflanzentheilen findet es sich weder in der Vegetationsperiode noch, wenn sie den Winter überdauern (z. B. Triebe von Georginenknollen), wohl aber nach Sachs Amylum, aus welchem das Inulin sich vermittelst noch nicht gehörig nachgewiesener Zwischenformen zu bilden scheint. 3) Keimende Samen von Cichorium führen, wenn sich die Kotyledonen entfalten, kein Inulin. 4) Nachdem der Same der Cichorium gekeimt hat, beginnt, sobald die Plumula sich gestreckt und neue Blätter entwickelt hat, auch schon die Ablagerung von Inulin in den unterirdischen Theilen der Pflanze, aber der Procentgehalt der diesen letzteren zuzuweisenden Trockensubstanz an Inulin ist später grösser als im Anfang. 5) In den verzweigten Wurzeln mehrjähriger Gewächse ist das Inulin ungleich vertheilt, so dass es sich reichlicher in den jüngeren fleischigen als in den älteren holzigen Theilen findet (Inula, Dahlia). 6) Cultivirte Exemplare enthalten mehr Inulin als wildwachsende derselben Art. 7) Es scheint Pflanzen zu geben, in welchen das Inulin zur Herbstzeit das einzige als Vorrathsmaterial dienende Kohlehydrat ist (Dahlia, Inula, Bardana, Cichorium), während bei anderen (Taraxacum z. B.) noch eine andre zuckerbildende Substanz sich findet. 8) Schon vor dem Ausbrechen der Triebe im Frühjahr erfährt das Inulin eine Metamorphose zu *Levulin* (siehe weiter unten), wie dies bei überwinterten Dahlien, bei Helianthus tuberosus, bei Taraxacum und Bardana beobachtet wird, vielleicht auch hie

und da zu Zucker. 9) Das Maximum der Inulinmetamorphose zeigt sich später, wenn im Frühjahre die Neubildungen beginnen, so zwar, dass, wenn anfangs noch die Summe der Kohlehydrate (Inulin, Levulin, Zucker) der Menge des im Herbste ermittelten Inulins gleichkommt, häufig Abnahme der Kohlehydrate sich zeigt (bei Taraxacum nachgewiesen), was einen Verbrauch zur Cellulosebildung — natürlich indirect — schliessen lässt. 10) Die Veränderung des Inulins findet in den einzelnen Theilen des Wurzelsystems nicht zu gleicher Zeit und nicht gleich reichlich statt; in den den Trieben zunächst belegenen Theilen ist der Verbrauch an Inulin am grössten (Inula, Dahlia). 11) Die Metamorphose des Inulins verläuft je nach den verschiedenen Bedingungen, unter denen sich die Pflanze während des Frühjahres befindet, verschieden (Dahlia). 12) Die mehrjährigen Compositen produciren weit mehr Inulin als sie für ihre Frühjahrsneubildungen verbrauchen; auch scheinen sie zu Levulin und Zucker, nicht aber zu Stärkemehl weit mehr Inulin umzusetzen, als hierzu nöthig ist. Nicht verbrauchtes Levulin und Zucker scheinen dann wieder langsam in Inulin zurückverwandelt zu werden (Dahlia, Helianthus tuberosus). 13) Auch bei zweijährigen Gewächsen scheint im ersten Vegetationsjahre mehr Inulin producirt zu werden, als sie für das nächste Jahr gebrauchen, der Ueberschuss aber nicht zu Neubildungen verbraucht zu werden (Fehlen von Inulin, Levulin und Zucker in Bardana während der Blüthezeit). 14) Was den Zucker anlangt, in welchen, wie es scheint, stets durch die Zwischenstufe des Levulins sich das Inulin verwandelt, so ist keine Pflanze bekannt, wo derselbe nur Fruchtzucker ist; in einzelnen scheint es Invertzucker zu werden, in anderen (Topinambur) eine neue Zuckerart. 15) Vielleicht findet auch eine theilweise Umsetzung des Inulins zur Frühlingszeit in den zu dieser Zeit bei Inula, Dahlia, Bardana u. s. w. vermehrten *Schleim der Synanthereen* statt.

Diese Sätze von Dragendorff sind aus einer grossen Anzahl umständlicher quantitativ-chemischer Untersuchungen abgeleitet, die sich auf Inula Helenium, Taraxacum officinale, Cichorium Intybus, Helianthus tuberosus, Dahlia variabilis, Lappa minor und Lappa tomentosa beziehen. Die gefundenen Procentverhältnisse, welche sich sämmtlich auf Trockensubstanz beziehen, waren für die officinellen Pflanzen folgende:

Inula Helenium L. Rad. Enulae der Dorpater Apotheken von mindestens 4—5 Cm. Durchmesser in frischem Zustande 22,3 %; Wurzeln aus dem bot. Garten von 1,3 Cm. Durchmesser im Mai 27,5 % (neben 21,4 % Zucker und Levulin), im Herbst 44,3 % (zuckerfrei); ältere Wurzeläste im Mai von demselben Standorte 45,44 % Inulin (neben 44,6 % Zucker und Levulin, sowie reichlichem Synanthereenschleim).

Taraxacum officinale Weber. — Octoberwurzeln 24,32 % (neben einer dem Rohzucker ähnlichen Substanz), Märzwurzeln (ohne neue Blätter) aus guter Gartenerde 1,74 % (neben 17 % Zucker und 18,7 % Levulin), Märzwurzeln von derselben Localität mit

frischen Blättern 1,2 % (neben 2 % Synanthereenschleim, 12 % Levulin und 11,5 % inactiven Zucker); Wurzeln kräftig blühender Exemplare im Mai 5,44 % (neben Schleim, Levulin und Zucker). Das Kraut enthielt im März nach dem Treiben 1,3 % Levulin und 5,5 % zuckerartiger Substanz.

Cichorium Intybus L. — Von im April gesäeten Pflanzen lieferten Ende Juni die Wurzeln 4,82 %, Mitte Juli 36,53 %, Anfang August 44,01 und Anfang September 44,49 %; die Wurzeln enthielten kein Levulin und Glycose, wohl aber eine glykosidische Substanz, die auch im Kraute und in den Früchten vorhanden schien.

Lappa minor und *Lappa tomentosa*. Käufliche Rad. Bardanae 45,4 %; Wurzel von Lappa tomentosa aus dem bot. Garten 27,01, von Lappa minor (wild) 19,07 (neben etwas Zucker), Maiwurzel von Lappa minor kein Inulin, aber Zucker und Levulin 11 %.

Den Inulingehalt käuflicher *Radix Carlinae acaulis* und *Rad. Arnica montanae* bestimmte Dragendorff zu 21,9 resp. 9,7 % der Trockensubstanz. Georginenknollen gaben im Herbste bis 42,51 % Inulin, im folgenden Frühjahr nur 1,95 % (neben 17 % Levulin und 14 % Zucker). Noch nicht ausgetriebene Erdäpfel im April lieferten nur 1,1—1,4 % Inulin neben 43,9 % inactiver zuckerartiger Substanz, von im Garten cultivirten Topinamburs lieferten Anfang August das Hauptrhizom 8,42 % (neben 11,35 % Levulin und Zucker), die Fibrillen höchstens 4,5 % (neben 3,71 % L. und Zucker), Stolonen mit den Anfängen der Knollen 9,26 % (neben 23,7 % L. und Zucker).

Von den auf Vorkommen und Verwendung im pflanzlichen Organismus bezüglichen Angaben abgesehen, erweitern die Arbeiten von Dragendorff und Prantl, und zwar vorzüglich die des Ersteren, auch sehr erheblich unser Wissen über die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Inulins.

Zur *Darstellung* dieses Körpers bezeichnet Dragendorff als das beste Material, wenn man das Inulin möglichst rein weiss erhalten will, den im Herbst bereiteten Saft der Dahlienknollen, als das billigste, wenn es nicht auf vollkommene Reinheit ankommt, die käufliche getrocknete Cichorium- und Taraxacum-Wurzeln, die gepulvert durch ½—1stündige Digestion mit Wasser von etwa 30° hinreichend extrahirt werden und denen sich durch voraufgehende Behandlung mit kaltem Wasser viel fremde Stoffe, freilich mit Einbusse von etwas Inulin und ohne dass die Beseitigung des Synanthereenschleims eine vollständige wäre, entziehen lassen. Bei Gebrauch von *Rad. Enulae* als Darstellungsmaterial erwies sich Behandlung mit Alkohol besonders zweckmässig. Für die Gewinnung ist es nach Dragendorff von Interesse, dass das Inulin aus seinen Lösungen durch Abkühlen nicht vollständig und in Gemeinschaft mit Salzen und stickstoffhaltigen Stoffen abgeschieden wird, die durch vorheriges Aufkochen mit Kohle, kohlensaurem Kalk, Ammoniak sich nicht völlig entfernen lassen, dass Alkohol in

grossen Mengen und Holzgeist zwar das Inulin aus wässriger Lösung vollständiger, aber auch den Synanthereenschleim fällen, und dass der letztere durch fractionirte Fällung mit Alkohol, der ihn leichter präcipitirt, besonders gut bei dem Georginenknollensafte, der im Herbst überhaupt wenig davon enthält, in Gemeinschaft mit Albuminaten, und noch besser durch Fällung mit Bleiessig (wodurch aber die Darstellung wegen des langsamen Filtrirens der Flüssigkeit erschwert wird) fortgeschafft wird. Es besteht daher, auf diesen Gesichtspunkten beruhend, Dragendorff's Verfahren zur Darstellung blendend weissen Inulins darin, dass man die gut gewaschenen und zerriebenen Herbstknollen von Dahlia schnell auspresst, den durch 12—18stündiges Abstehen geklärten Saft mit höchstens dem gleichen Vol. 80—88% Alkohol vom Synanthereenschleim etc. reinigt, schnell filtrirt und colirt, und dann durch 2 weitere Volumina gleich starken Alkohols das Inulin präcipitirt, den Niederschlag mit etwa 70% Weingeist aussüsst, möglichst schnell bei höchstens 30° über Schwefelsäure oder in einem trocknen Luftstrome trocknet oder noch besser durch eine Centrifugale ausschwingt.

Prantl bezeichnet als bestes Darstellungsverfahren, die zerriebenen oder zerschnittenen Dahlienknollen mit dem gleichen Volumen Wasser langsam zum Sieden zu erhitzen (zweckmässig unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalk) und das Auskochen mit erneuten Portionen Wasser so lange fortzusetzen, bis eine filtrirte Probe des Decocts durch Alkohol nicht mehr gefällt wird, die Abkochungen eine Zeitlang stehen zu lassen, von dem sich bildenden Bodensatze abzugiessen, rasch zu filtriren, und das Filtrat bis zur Bildung einer Haut auf der Oberfläche einzuengen, den nach 24stündigem Stehen resultirenden dicken Brei mit Wasser zu verdünnen, den gebildeten gelblich weissen Bodensatz auf einem Filter mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt, auszuwaschen, und zu weiterer Reinigung von Neuem in viel heissem Wasser aufzulösen, mit etwas Thierkohle zu kochen, filtriren, einzuengen und mit kaltem Wasser zu fällen, das Verfahren so lange wie nöthig zu wiederholen, und schliesslich in flacher Porcellanschale anfangs bei 50°, bis das Inulin ein weisses Pulver bildet, zu trocknen, dann bei hoher Temperatur (bis 120°) zu trocknen. Es ist dies Verfahren jedoch im Wesentlichen eine Modification des schon 1809 von Funke angegebenen und identisch mit dem von Wittstein für die Taraxacum-Wurzel benutzten.

Sehr genau beschreibt Prantl die *Molecularstructur* des aus seinen Lösungen abgeschiedenen Inulins, die bekanntlich schon 1863 durch Sachs als eine krystallinische (die sog. Sphärokrystalle stehen in einer Linie mit den Krystallisationen des Leucins, Magnesiumurats, des Kreatinin-Chlorzinks, des Wawellits u. a.) erkannt ist; doch glauben wir, da wesentliche Differenzen zwischen der bereits in botanische Lehrbücher übergegangenen älteren Beschreibung von Sachs und derjenigen von Prantl nicht existiren, auf das Original selbst verweisen zu dürfen.

Das *specifische Gewicht* des wasserfreien Inulins fand Dragendorff = 1,47; dasjenige wässriger Inulinlösungen bei 10% Inulin = 1,03967, bei 5% = 1,01991, bei 2,5% = 1,01014, bei 2% = 1,00811 und bei 1% = 1,00408.

Die *elementare Zusammensetzung* des Inulins wird von Dragendorff wiederum nach seinen Analysen = $C^{12}H^{20}O^{10}$ angegeben und der *Wassergehalt* der lufttrocknen Präparate nicht auf chemischer Verbindung, sondern nur auf der Hygroscopicität des Inulins beruhend bezeichnet. Auch Prantl zieht das Bestehen verschiedener Hydratzustände in Zweifel. Dagegen glaubt Dragendorff zwei Modificationen des Inulins annehmen zu müssen, eine *krystallinisch-schwerlösliche* und eine *amorph-leichtlösliche*, von denen die letztere, und zwar oft in sehr concentrirter Solution in den Pflanzen selbst vorkommt und aus der krystallinischen durch Erwärmen bei Temperaturen über 50—55° hervorgeht, selbst aber durch Zumischen von Wasser, Alkohol, Glycerin, durch Berührung mit Staub, Eis u. s. w. wieder in die erstere zurückverwandelt wird. Die Thatsachen, welche zu dieser Annahme drängen und durch dieselbe ihre Erklärung finden, sind die, dass bei Steigerung der Temperatur das Lösungsvermögen des Wassers sich nicht allmälig steigert, sondern zwischen 50—55° sich plötzlich ändert, dass heissbereitete concentrirte Lösungen, wenn sie in mit Baumwolle verstopften Flaschen der Ruhe überlassen oft in sehr langer Zeit kein Inulin absetzen, wohl aber beim Erkalten an der Luft durch den Anstoss der in dieser schwebenden Partikelchen, endlich dass bei dialytischen Versuchen sich warmbereitete Inulinsolutionen ganz analog den colloidalen Körpern verhalten und aus concentrirten Lösungen (2—12 Proc.) bei gewöhnlicher Temperatur in das Diffusat nur so viel Inulin (durchschnittlich 0,25 Proc.) überwandert, als dasselbe Wasserquantum zu normaler Lösung aufnehmen kann. Die geringe Diffusionsfähigkeit des Inulins hat auch Prantl constatirt.

Besonders interessant sind die Resultate der Versuche Dragendorff's über das Verhalten des Inulins beim Erwärmen, insofern dadurch manche ältere Angaben berichtigt und zugleich neue Anhaltspunkte über die Stellung des Inulins zu andren Kohlehydrate gewonnen werden, welche freilich der Zusammenstellung dieser von Seiten Prantl's in:

1) gährungsfähige Zucker, welche Kupferlösung reduciren (Glycose, Levulose);

2) nicht gährungsfähige krystallisirende Substanzen, welche die Kupferlösung nicht reduciren (Rohrzucker, mit Säuren Glykose und Levulose gebend; Inulin, mit Säuren Levulose gebend);

3) organisirte Gebilde, welche eine den Kohlehydraten entsprechende empirische Zusammensetzung haben und ihren Reactionen gemäss in sehr engem Zusammenhange stehen (Amylum und Cellulose)

und der damit versuchten Trennung des Inulins vom Amylum nicht das Wort reden, vielmehr neue Analogien dieser beiden isomeren

(oder polymeren) Körper begründen. Nach Dragendorff kann reines trocknes Inulin stundenlang auf 100° ohne Veränderung erwärmt werden, und schmilzt bei 165° zu einer gummiartigen Masse, die sich von der durch Eindampfen wässriger Solution erhaltenen nicht unterscheidet und weder Dextrin noch Zucker enthält; über 170° verwandelt es sich jedoch schwerer als etwas mit Wasser befeuchtetes Inulin, in eine caramelartige Masse. Der durch wiederholte Behandlung des Inulins mit warmem Wasser bewirkte Uebergang in *Levulose* kommt namentlich bei Zuhülfenahme verstärkten Druckes (in zugeschmolzenem Glasrohr) rasch zu Stande; doch treten daneben noch zwei als Zwischenstufen zwischen dem Inulin und Zucker zu betrachtende Körper auf, nämlich das schon 1866 von Ville und Joulie in den Knollen von Helianthus tuberosus aufgefundene *Levulin* und eine noch näher zu untersuchende, von Dragendorff *Metinulin* getaufte Substanz, die besonders bei nicht zu langem Erhitzen entsteht, durch Alkohol gefällt wird und beim Erwärmen etwas leichter als Inulin in Fruchtzucker umgewandelt wird, auch etwas reducirend auf salpetersaures Quecksilberoxydul, Goldchlorid und Palladiumnitrat wirkt, was Inulin nicht thut. Dragendorff sieht in dieser Bildung eine Analogie zu der Ueberführung des Amylums in Glykose, indem auch hierbei Zwischenglieder entstehen, von denen das Amylidin dem Metinulin und das Dextrin dem Levulin entspricht. Von diesen Zwischenproducten hat Dragendorff das Metinulin in den Pflanzen, welche Inulin führen, nicht nachweisen können, während er, wie schon oben angeführt wurde, das *Levulin* im Frühjahr bei Inula Helenium, Dahlia, Helianthus tuberosus, Bardana und Taraxacum constatirte, das somit als ein natürlich vorkommender Pflanzenstoff anzusehen ist und sich wahrscheinlich noch in mancher Synantheree finden wird. Dass Levulin in denselben nicht überall das Mittelglied zwischen Inulin und Fruchtzucker darstellt, geht daraus hervor, dass der in den Topinamburs vorkommende Zucker rechtsdrehend ist und bei Behandlung mit Säuren so stark linksdrehend wie vorher rechtsdrehend wird, wie auch in Taraxacum eine eigenthümliche Zuckerart vorkommt. Auch bei Ueberführung des Inulins in Zucker durch Einwirkung verdünnter unorganischer oder organischer Säuren, welche ungleich leichter als die entsprechende des Stärkmehls erfolgt, entstehen die oben genannten Zwischenglieder; doch ist es nicht möglich, die Bildung von Zucker aus Inulin in den Pflanzen auf vermehrte Acidität zurückzuführen, wie es andrerseits nicht möglich ist, darin die Wirkung bekannter Fermente zu sehen, da Diastase, Hefe, Emulsin, Speichel u. s. w. nur eine sehr geringe saccharificirende Wirkung auf Inulin ausüben.

Bezüglich der lösenden Wirkung *concentrirter Schwefelsäure* auf Inulin hält Dragendorff es für wahrscheinlich, dass dabei Bildung von *Inulinschwefelsäure* erfolgt. Ein Nitrosubstitutionsproduct erhielt er durch Einwirkung rauchender *Salpetersäure* nicht, während Salpetersäure von 1,2—1,3 spec. Gew. beim Erhitzen zur Bildung von Oxalsäure, Zuckersäure und Kohlensäure führte.

Dass *Jod* ohne alle Farbenreaction auf Inulin ist und auch dasselbe nicht löst, wird von Dragendorff und Prantl hervorgehoben.

Hinsichtlich der lösenden Wirkung von Kalilauge und Natronlauge, in welcher Alkohol einen gelblichen, harzig zusammenballenden, in reinem Wasser löslichen Niederschlag erzeugt, nimmt Dragendorff das Vorhandensein eines *Inulats* an, wofür auch das Factum spricht, dass, wenn man gepulvertes Inulin in Autoclamen mit einer Lösung von 4 Proc. Kalihydrat 24 Stunden erhitzt, eine Lösung nicht erfolgt, wohl aber die resultirende, auch nach gründlichem Auswaschen mit Alkohol kalihaltige Masse, sich in Wasser löst. Ein Inulat von bestimmter Zusammensetzung wurde nicht erhalten. Die in den Lösungen der Inulate des Kaliums und Natriums mit verschiedenen Metallsalzen erhaltenen Niederschläge erwiesen sich theilweise ebenfalls als Inulate, doch war ihre Reindarstellung nicht möglich, da sie während des Auswaschens mit Wasser zersetzt werden.

Die Krystalle des Bariuminulats werden von Prantl ausführlich beschrieben, worüber man im Original nachsehen mag.

Schliesslich erwähnen wir noch des von Dragendorff zur *quantitativen Bestimmung* des Inulins in Pflanzentheilen eingeschlagenen Wegs, der genauere Resultate liefert als die früher benutzte Methode der Abkühlung. 15—20 Grm. gepulverter inulinhaltiger Wurzeln werden mit Wasser bis zur Erschöpfung ausgekocht (nicht zu lange!), die filtrirten oder colirten Auszüge im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingeengt, mit dem dreifachen Volumen Weingeist von 85—98 Proc. Tr. gemengt und 24—48 Stunden kalt gestellt; das ausgeschiedene Inulin abfiltrirt, mit Weingeist von 60—70 Proc. ausgewaschen und (nach genauen Bestimmungen Dragendorff's) angenommen, dass in je 100 Cc. des Filtrates 0,1 Grm. Inulin gelöst geblieben ist, den man später in Rechnung bringt. Es wird dann der Inulinniederschlag mit 30—40 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 80—200) etwa 1/2 St. auf 100° erwärmt, wenn nöthig filtrirt und der entstandene Zucker durch Titriren mit Fehlingscher Solution ermittelt.

Auch das *Levulin* räth Dragendorff an, nicht als solches, sondern als Zucker quantitativ zu bestimmen.

Pektinstoffe. Von den hierhergehörigen Körpern hat Scheibler (Polyt. Centralblatt 1870 S. 130) die Metapektinsäure (Zellensäure (Jahresb. für 1860 S. 8) und den Pektinzucker (Jahresb. für 1868 S. 16) aus Zuckerrüben dargestellt und genauer charakterisirt.

Die *Metapektinsäure* wurde auf die Weise erhalten, dass Scheibler ausgepresstes Rübenmark mit Kalkmilch erhitzte, das Filtrat davon mit kohlensaurem Ammoniak fällte, den ausgeschiedenen kohlensauren Kalk abfiltrirte, das Filtrat mit Bleiessig ausfällte, das abgeschiedene metapektinsaure Bleioxyd abfiltrirte, auswusch, in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzte, die abfiltrirte

Lösung der frei gemachten Säure durch Thierkohle entfärbte und wieder filtrirte.

Die abfiltrirte Lösung der Metapektinsäure ist farblos, reagirt stark sauer, schmeckt aber nur wie eine Gummilösung fade, und besitzt ein so starkes Rotationsvermögen nach Links, dass durch 1 Theil davon das rechts drehende Vermögen von 1½ Th. Rohrzucker neutralisirt wird, auch wenn man sie mit Alkalien oder Erden gesättigt und selbst übersättigt hat. Beim Verdunsten krystallisirt die Säure nicht, sondern sie bleibt als eine schleimige und klebrige Masse zurück, welche schliesslich zu einer farblosen und gesprungenen Substanz austrocknet. Die Metapektinsäure zersetzt kohlensaure Salze, bildet mit den Alkalien, Baryt, Strontian, Kalk und Kupferoxyd in Wasser lösliche Salze, auch werden die Lösungen der metapektinsauren Alkalien durch Bleizucker und Bleiessig nicht eher gefällt, als bis noch Ammoniak zugefügt wird.

Die Metapektinsäure reducirt die Fehling'sche alkalische Kupferlösung nicht, aber sie ist ein Glucosid, und wird sie mit verdünnten Mineralsäuren oder starken organischen Säuren gekocht, so spaltet sie sich in eine noch nicht erforschte Säure und in den

Pektinzucker oder *Pektinose*, welcher erhalten wird, wenn man die hinreichend mit Schwefelsäure gekochte Lösung der Metapektinsäure mit kohlensaurem Baryt sättigt, den schwefelsauren Baryt abfiltrirt, aus dem Filtrat das Barytsalz der abgespaltenen Säure durch 90procentigen Alkohol ausfällt, filtrirt und das Filtrat zum Krystallisiren verdunstet.

Der Pektinzucker bildet lange, farblose, glänzende, spröde, meist strahlig geordnete gerade Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, welche zwischen den Zähnen knirschen, angenehm aber weniger süss schmecken wie Rohrzucker. In kaltem Wasser ist der Zucker weniger löslich, aber in heissem Wasser so reichlich, dass eine in der Siedhitze gesättigte Lösung beim Erkalten krystallisirt. Die Lösung von 1 Theil dieses Zuckers rotirt eben so stark nach Rechts, wie die von 1,6 Theilen Rohrzucker. Bei der Analyse wurde dieser Zucker nach der Formel $C^{12}H^{24}O^{12}$ zusammengesetzt gefunden, und ist dieser Zucker mithin eine interessante Modification von Traubenzucker.

Durch Salpetersäure wird dieser Zucker zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen wird er mit dem Geruch nach Caramel zerstört. Er ist mit Hefe nicht weingährungsfähig, und 180 Theile (= 1 Atom) reduciren aus der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung 443,4 Theile (= 11,17 Atome) Kupferoxyd zu Kupferoxydul.

Ein Weiteres über diese beiden Körper und namentlich über die wichtige Bedeutung derselben bei der Rüben-Zuckerfabrikation muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

Chlorophyll. Die Resultate, welche Fremy (Jahresb. für 1860 S. 8 und 1865 S. 7) nach seinen Versuchen über die chemische Natur dieses in der Pflanzenwelt so allgemein vorkommenden *grünen* Farbstoffs formulirte, und welche dann auch Ludwig und Kro-

mayer (Jahresb. für 1861 S. 7) gleich darauf bestätigten, sind von A. Aé (Archiv der Pharmac. CXCII, 163) einer mikrochemischen Prüfung unterzogen worden und hat Derselbe diese auch auf die damit im genetischen Zusammenhange stehenden blauen, gelben, violetten und rothen Farben der Blätter etc. ausgedehnt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass das Chlorophyll allerdings kein einfacher organischer Körper, sondern aus 2 organischen Atomcomplexen combinirt ist, einem *blauen* und einem *gelben*, welche Fremy *Phyllocyanin* und *Phylloxanthin* nannte, während Aé die Namen *Cyanophyll* und *Xanthophyll* als zweckmässiger dafür gewählt hat, dass aber die Verhältnisse derselben von Fremy etc. nicht richtig beobachtet und angegeben worden sind.

Aé hat diese beiden Constituenten des Chlorophylls nicht isolirt und analysirt, aber nachgewiesen, dass sie in den Zellen nicht, wie Wigand erkannt haben wollte, aus Gerbsäure, sondern aus dem Protoplasma erzeugt werden, dass sie ferner daraus in einer bestimmten relativen (atomistisch noch nicht ausdrückbaren) Quantität in einerlei Zelle neben einander entstehen, und dass sie nach jener Quantität im Erzeugungsmomente zur unmittelbaren Berührung kommen müssen, wenn sie sich zu wahrem Chlorophyll vereinigen sollen. Geschieht ihre Erzeugung nicht zugleich und nach jenen bestimmten relativen, sondern hinter einander und nach anderen Verhältnissen, so können beide Körper auch getrennt, allein oder neben daraus erzeugtem Chlorophyll, in einerlei Zelle vorkommen.

Das Cyanophyll wird durch Säuren verändert und zunächst in den rothen Körper verwandelt, welcher *Erythrophyll* genannt worden ist, woraus hervorgeht, dass auch dieser rothe Körper keinen Zusammenhang mit Gerbsäure hat, wie solches Wigand einmal beobachtet zu haben angab. Durch den Einfluss von Säuren erfährt das Erythrophyll noch weitere Verwandlungen bis endlich zu farblosen Producten. Wo also einmal in den Blättern isolirtes Cyanophyll und daneben eine organische Säure auftritt, erfolgt stets eine Röthung derselben, und ist Oxalsäuze oder saures oxalsaures Kali die gewöhnliche Ursache davon, indem Oxalsäure und andere Pflanzensäuren die Verwandlung des Cyanophylls in Erythrophyll etc. nur sehr langsam bewirken, während starke Mineralsäuren die Verwandlung bis zu farblosen Producten sehr rasch hervorbringen, und wenn daher Fremy etc. das Chlorophyll durch Aether und Salzsäure in die von ihnen Phyllocyanin und Phylloxanthin genannten beiden Constituenten gespalten zu haben angeben, so kann solches nur auf einer irrthümlichen Beobachtung beruhen. Es kann wohl durch die Salzsäure ein *Blaugrün* entstehen, aber dasselbe ist, wie schon bekannt, ein Product aus dem Xanthophyll (Blattgelb), indem, wie gesagt, das Cyanophyll durch die Salzsäure zuerst in Erythrophyll und darauf in farblose Producte übergehen würde.

Gleichwie Anderen ist es auch Aé nicht geglückt, das Chlorophyll weder in Cyanophyll und Xanthophyll ohne Veränderung derselben zu zerlegen, noch selbstverständlich daraus wieder zu

regeneriren, aber Aé hat in den Zellen der Blätter alle genannten Körper (Chlorophyll, Cyanophyll, Xanthophyll, Erythrophyll) theils einzeln und theils mehr oder weniger neben einander beobachtet und deren Veränderungen verfolgt.

Durch das Auftreten dieser Farbstoffe einzeln oder neben einander in verschiedenen Verhältnissen erklären sich nun leicht die Farben der Blätter, wie sie sowohl aus den einzelnen Stoffen als auch aus ihren Mischungen hervorgehen müssen, worin übrigens Clima, Boden, Wärme, Kälte, Sonnenlicht, Schatten etc. auch mannichfache Abänderungen begründen können.

Das Speciellere hierüber muss in der interessanten Abhandlung nachgelesen werden.

Harze. Das Verhalten der gewöhnlichen *Harze* (Copal, Bernstein, Dammar, Colophonium, Schelllack, Elemi, Sandarak, Mastix und Carnauba-Wachs) beim Zerreiben, beim Erhitzen, gegen siedendes Wasser, gegen Alkohol von 0,846, Aether, Essigsäure, Natronlauge von 1,075, Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, gekochtes Leinöl, Steinkohlen-Benzin, Petroleum-Aether, Schwefelsäure von 1,842, Salpetersäure von 1,332 und gegen Ammoniakliquor ist von Sacc (Annal. de Chim. et de Phys. XVI, 421) untersucht worden und hat er gefunden,

1) dass sie sich sämmtlich zu Pulver zerreiben lassen (einige Sorten von Elemi aber doch wohl nicht),

2) dass beim *Erhitzen* der Bernstein, Schelllack, Elemi, Sandarak und Mastix mit *Aufblähen*, dagegen Copal, Dammar, Colophonium und Carnauba-Wachs *ruhig* schmelzen,

3) dass im *siedenden Wasser* nur das Carnauba-Wachs schmilzt, das Colophonium halbflüssig wird, die übrigen Harze sich aber nicht darin verändern.

4) dass sich in dem *Alkohol* der Dammar und Bernstein nicht lösen, Copal zusammenbackt, Elemi und Carnauba-Wachs schwer, aber Colophonium, Schelllack, Sandarak und Mastix leicht lösen.

5) dass in dem *Aether* der Bernstein und Schelllack unlöslich sind, Copal aufschwillt, Carnauba-Wachs schwerlöslich ist, und Dammar, Colophonium, Elemi, Sandarak und Mastix sich leicht lösen.

6) dass *Essigsäure* das Colophonium zum Aufschwellen bringt, aber auf die übrigen Harze keine Wirkung hat.

7) dass die *Natronlauge* den Schelllack leicht, das Colophonium schwer und die übrigen Harze nicht auflöst.

8) dass in *Schwefelkohlenstoff* der Bernstein und Schelllack sich nicht lösen, der Copal anschwellt, Elemi, Sandarak, Mastix und Carnauba-Wachs sich schlecht, aber Dammar und Colophonium leicht lösen.

9) dass *Terpenthinöl* weder Bernstein noch Schelllack auflöst, Copal zum Aufquellen bringt, aber Dammar, Colophonium, Elemi, Sandarak und Carnauba-Wachs gut und Mastix sehr gut auflöst.

10) dass *siedendes Leinöl* auf Copal, Bernstein und Carnauba-Wachs nicht wirkt, aber Schelllack, Elemi und Sandarak schwer, und Dammar, Colophonium und Mastix leicht auflöst.

11) dass *Steinkohlen-Benzin* weder Copal und Bernstein noch Schelllack auflöst, aber Elemi und Sandarak schlecht, Carnauba-Wachs besser, und Dammar, Colophonium und Mastix sehr gut auflöst.

12) dass *Petroleumäther* auf Copal, Bernstein und Schelllack nicht wirkt, Colophonium, Elemi, Sandarak und Carnauba-Wachs schlecht löst, und Dammar und Mastix gut aufzulösen vermag.

13) dass die *Schwefelsäure* auf Carnauba-Wachs nicht wirkt, dagegen alle anderen Harze mit mehr oder weniger dunkelbrauner Farbe, und nur Dammar mit lebhaft rother Farbe auflöst.

14) dass die *Salpetersäure* das Carnauba-Wachs strohgelb, das Elemi schmutziggelb, Mastix und Sandarak hellbraun färbt, auf die übrigen Harze aber nicht wirkt.

15) dass der *Ammoniakliquor* auf Bernstein, Dammar, Schelllack, Elemi und Carnauba-Wachs nicht wirkt, Copal, Sandarak und Mastix aufquellt und dann löst, und das Colophonium leicht löst.

Durch diese Reactionen sollen sich alle diese Harze leicht auf ihre Reinheit prüfen lassen.

Gerbsäuren. Eine Preisaufgabe: „Beurtheilung der analytischen Methoden, welche zur Bestimmung des in dem *Catechu*, *Kino*, der *Ratanhia* und einigen anderen gebräuchlichen Droguen vorhandenen Gerbstoffs zur Verfügung stehen“ ist von Günther (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IX, 161—172; 193—205 und 225—236) so erfolgreich bearbeitet worden, dass seine Abhandlung mit der goldenen Suworow-Medaille gekrönt wurde.

In der 37 Seiten umfassenden Abhandlung hat derselbe zunächst die sämmtlichen bisher im Allgemeinen für die Bestimmung der Gerbsäuren aufgestellten Methoden von Persoz, Gauhe, Cech, Risler-Beunat, Fleck, Fehling, Müller, Lipowitz, Hallwachs, Schulze, Monier, Löwenthal, Handke, Hammer, Löwe, Gerland, Wildenstein, Mittenzwey, Sackur, Commaille, Pribram, Jacobsen, Stein, Gintl und Wagner vorgeführt und in ihrer Anwendung ganz speciell besprochen. Ich habe die Methoden dieser Chemiker in den vorhergehenden Jahresberichten mitgetheilt oder doch nachgewiesen (vergl. z. B. den Bericht für 1866 S. 14 und für 1868 S. 20) und kann ich daher in Betreff dieses Abschnitts einfach darauf und auf die Abhandlung hinweisen.

Die meisten dieser Methoden hat Günther unberücksichtigt gelassen, weil sie schon von den übrigen Autoren theils als unbrauchbar und theils als wenig practisch befunden worden waren, dagegen die von Risler-Beunat, Löwenthal, Sackur, Wagner, Schulze und Pribram zur Bestimmung der Gerbsäure der *Galläpfel*, des *Catechu's*, *Kino's*, des *Caffee's*, der *Ratanhiawurzel*, *Tormentillwurzel* und des *Sumachs* vergleichend angewandt, nachdem er zuvor einige Verhältnisse derselben in Rücksicht auf Darstellung und Beschaffenheit aus den Angaben der Chemiker, die sie aufstellten und chemisch untersuchten, besprochen hatte.

Die Bestimmungsmethoden von Pribram und Wagner sind im Jahresberichte für 1866 S. 15 u. 17 und für 1868 S. 20 ausführlich erörtert worden, und die der anderen so eben hier genannten Autoren werde ich kurz darstellen:

Risler-Beunat's Methode involvirt nur eine wichtige Verbesserung in der ursprünglich von Persoz angegebenen, und mit derselben wird sie folgendermaassen ausgeführt:

Man löst 8 Grammen Zinnchlorür und 2 Grammen Salmiak in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf 1 Liter. Mit dieser Lösung wird die Gerbsäurelösung ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, bei +100° getrocknet, gewogen, nun mit salpetersaurem Ammoniak oxydirt, das erzeugte Zinnoxyd auf Zinnoxydul berechnet und das, was dieses nun weniger wägt als das gefällte gerbsaure Zinnoxydul als Gerbsäure in Rechnung gebracht.

Löwenthal färbt die gerbsäurehaltige Flüssigkeit mit ein wenig des feinsten Lyoner Indigcarmin (Indigschwefelsäure), versetzt dieselbe dann mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali (Chamaeleon), bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine grüne, darauf in eine olivengrüne und endlich rasch in eine rothgelbe übergeht, und berechnet nach der verbrauchten Chamaeleonlösung den dadurch zu Kohlensäure und Wasser oxydirten Gehalt an Gerbsäure, nach Abzug der für die Oxydation des angewandten Indigcarmins nöthig gewesenen Chamaeleonlösung. Ohne die Indigcarminlösung gehört das Verfahren Monier an, aber mit derselben als Indicator, dass die Gerbsäure völlig oxydirt worden, dagegen Löwenthal.

Sackur fällt die Gerbsäure in der Wärme mit essigsaurem Kupferoxyd und berechnet die Menge derselben nach dem Gewicht des gewaschenen und getrockneten Niederschlags mit der Annahme, dass allemal 0,692 Grammen Kupferoxyd 1 Gramm Gerbsäure binden.

Schulze sucht die Fällung der Gerbsäure mit einer Lösung von Leim durch einen Zusatz von Salmiak vollständig zu machen. Er löst z. B. 10 Grammen Gerbsäure in einer concentrirten Lösung von Salmiak und verdünnt die Flüssigkeit mit Salmiaklösung bis zu 1 Liter; anderseits löst er 10 Grammen Leim in einer concentrirten Lösung von Salmiak und verdünnt mit Salmiaklösung bis zu ebenfalls 1 Liter. Nun misst er 10 C. C. von der Gerbsäurelösung ab, schüttet 1 Theelöffel voll Sand hinein und lässt in kleinen Portionen nach einander die Leimlösung titrirend zutröpfeln, bis keine Fällung mehr stattfindet. 100 C. C. der Leimlösung entsprechen 0,7812 Grammen Gallusgerbsäure, dagegen z. B. 1,3193 Gr. Catechugerbsäure etc.

Die bei den vielen vergleichenden Bestimmungen der Gerbsäure nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate ersieht man am besten aus der folgenden Uebersicht. Es entsprechen nämlich in relativen Gewichtstheilen

	132 SnO$_2$	79,36 CuO.	223,14 PbO	306 Cinchonin	100 Leim	16 activen O aus dem Chamäleon
Gallusgerbsäure	534	127	251	808	77	32,5
Catechugerbsäure	248	274	491	666	132	25
Catechusäure	—	—	—	—	—	24
Kinogerbsäure	284	272	543	—	130	28
Ratanhiagerbsäure	353	248	491	2199	132	37
Ratanhiagerbsäure	289	279	491	—	130	34
Caffeegerbsäure	730	169	237	—	—	34
Eichengerbsäure	258	260	481	1649	130	32
Tormentillgerbsäure	493	238	403	1478	168	35
Sumachgerbsäure	510	126	235	908	171	33

und an diese Resultate knüpft nun Günther als Beantwortung der eigentlich aufgestellten Preisfrage endlich die folgenden Schlüsse:

Keine der bisher angegebenen Methoden ist für *alle* Gerbsäuren gleich empfehlenswerth, und jede für eine Gerbsäure ermittelte Bestimmungs- und Berechnungsweise kann in Betreff der letzteren für keine andere Gerbsäure in gleicher Art verwandt werden. Man begeht also grosse Fehler, wenn man die Ermittelungen von der Gallusgerbsäure ohne Weiteres als eine Norm für andere Gerbsäuren aufstellt.

Bei den Galläpfeln wird die Gallussäure durch Haut möglicherweise zum Theil mit aufgenommen, wenn man aus dem Auszuge mit Wasser den mit ausgezogenen Schleim nicht vorher entfernt, und findet bei der Eichenrinde etc. auch eine Aufnahme von vorhandenem Pektin durch dieselbe statt, daher die von Löwe (Jahresb für 1866 S. 17) empfohlene Entfernung der Körper, welche hierbei oder bei Fällungen nach anderen Methoden ein unrichtiges Resultat begründen können, mittelst Alkohol wohl bei allen Methoden berücksichtigt werden muss.

Die *Gallusgerbsäure* ist am leichtesten quantitativ zu ermitteln; dies kann gut nach der Sackur'schen und, wenn davon nur 2 Proc. vorhanden, nach der Methode von Risler-Beunat, weniger gut nach der von Pribram geschehen, weil nach dieser auch Gallussäure mit gefällt wird, was auch bei der Fällung mit essigsaurem Kupferoxyd stattfindet. Auch ist Wagner's Verfahren zu empfehlen, wiewohl dasselbe einige Uebung voraussetzt, gleichwie auch das von Schulze, wenn man Löwe's Reinigung mit benutzt. Löwenthal's Methode liefert brauchbare Resultate, nur macht etwa vorhandene Gallussäure dieselbe umständlicher.

Die *Sumachgerbsäure* zeigt sich in ihrer Bestimmung und Berechnung, wie obige Tabelle ausweist, der Gallusgerbsäure noch am nächsten stehend.

Die *Eichengerbsäure* besitzt dagegen einen davon sehr verschiedenen Wirkungswerth oder Atomgewicht, und ist daher für sie die Methode von Monier-Löwenthal sehr zu empfehlen, viel weniger die anderen Methoden durch Fällung.

Bei der *Catechugerbsäure* ist der daneben im Catechu vorkommende Gehalt an *Catechusäure* durchaus zu berücksichtigen.

Für beide Säuren hat nur das übermangansaure Kali (nach Monier-Löwenthal) gleichen Wirkungswerth. Die Fällungsmethoden nach Risler-Beunat, Sackur und Pribram hier nicht empfehlenswerth, weil dadurch beide Säuren gefällt werden. Inzwischen kann man hier zugleich die Methode von Monier-Löwenthal und von Schulze anwenden, indem die des letzteren nur die Gerbsäure ergibt und die des ersteren beide Gerbsäuren, und man also den Gehalt derselben aus der Differenz berechnen kann (vergl. Jahresb. für 1866 S. 150).

Für die *Kinogerbsäure* gilt im Allgemeinen dasselbe, wie für die Catechugerbsäure.

Die *Ratanhiagerbsäure* in der *Wurzel* (welche in obiger Tabelle zuerst steht) hat mit der in dem amerikanischen *Extract* (welche in der Tabelle auf jene folgt) nur gegen Bleioxyd und nahe zu auch gegen Leim einerlei Wirkungswerth, dagegen nicht gegen die übrigen Basen und gegen Sauerstoff. Die aus dem Extract dargestellte Säure verhält sich der Kinogerbsäure ziemlich gleich. Die Fällungen nach Risler-Beunat, Sackur und Pribram bleiben bei der Ratanhiagerbsäure unvollkommen, während die Methoden von Monier-Löwenthal und von Schulze gute Dienste leisten.

Bei der *Tormentillgerbsäure* kann das Verfahren von Monier-Löwenthal mit gutem Erfolg angewandt werden, wenn man dabei den Farbstoff der Wurzel berücksichtigt. Bei der Fällung mit Cinchonin ist schwer ein Ende zu finden. Die Fällungen mit Zinnchlorür, essigsaurem Kupferoxyd und Bleioxyd besitzen keine constante Zusammensetzung. Auch kann Leim zur Bestimmung angewandt werden.

Die *Caffeegerbsäure* kann nach den Methoden von Schulze und Wagner nicht ermittelt werden, eben so erfolgen die Fällungen nach den Methoden von Risler-Beunat, Sackur und Pribram unbefriedigend. Sie kann nach dem Verfahren von Monier-Löwenthal bestimmt werden, wenn nicht noch andere ebenfalls fällbare Körper aus den Caffeebohnen mit ausgezogen werden sollten.

3. Arzneischatz des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

Mycetes. Pilze.

Pilzcellulose. Masing (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 385) hat den Zellstoff aus einer Reihe von 8 *Pilzen* rein darzustellen und dann auf seine Zusammensetzung und Uebereinstimmung oder Verschiedenheit mit dem Zellstoff der Phanerogamen zu prüfen gesucht. Die angewandten Pilze waren

Polyporus officinalis	Polyporus alutacea
Polyporus marginatus	Polyporus albidus
Polyporus fomentarius	Polyporus zonatus
Polyporus igniarius	Polyporus suaveoleus.

Der Zellstoff darin hält einen stickstoffhaltigen Körper so hartnäckig zurück, dass ein Behandeln der Pilze der Reihe nach mit Alkohol, Aether, Wasser, Salzsäure, kohlensaurem Natron und Ammoniakliquor noch nicht genügte, um ihn völlig auszuziehen, und dass die Pilzcellulose auch nach der von Schulze empfohlenen 14tägigen Behandlung mit einer Mischung von 20 Theilen Salpetersäure von 1,16 spec. Gewicht mit 3 Theilen chlorsaurem Kali noch immer etwas Stickstoff enthält. Wurde sie aber mit dieser Mischung noch wenigstens 8 Tage länger behandelt, so war sie stickstofffrei geworden. So gereinigt war das Product rein weiss, nach dem Trocknen aber gelblich oder bräunlich.

Bei den wiederholten Analysen aller aus den genannten 8 Pilzen auf jene Weise erzielten Proben der Pilzcellulose wurden Zahlenwerthe erhalten, welche für alle Analysen zwischen

				$C^{12}H^{20}O^{10}$
Kohlenstoff	42,21	und	45,32	44,44
Wasserstoff	5,91	—	6,26	6,17
Sauerstoff	48,51	—	51,79	49,94

schwankten, aber am häufigsten den nach der Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ berechneten Zahlen ganz nahe kamen, und daraus schliesst Masing, dass die Pilzcellulose weder Lignin (Jahresb. für 1867 S. 10) noch Suberin betreffe, sondern völlig mit dem Zellstoff der phanerogamischen Gewächse übereinstimme, welche Uebereinstimmung sie denn auch durch ihr Verhalten gegen verdünnte und concentrirte Schwefelsäure, Kupferoxyd-Ammoniak, starke und rauchende Salpetersäure, Chlorzink etc. noch weiter realisirte, wiewohl sie sich gegen diese Agentien etwas resistenter auswies (vergl. Jahresb. für 1844 S. 6).

Polyporus officinalis. Aus dem *Lärchenschwamm* hat Fleury (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. X, 202) durch Aether zwei angeblich neue Körper ausgezogen erhalten, bei denen es sehr zu bedauern ist, dass sie der Autor nicht mit den von seinen Vorgängern aus diesem Pilz dargestellten Körpern, nämlich mit dem *Laricin* = $C^{14}H^{28}O^{4}$ von Martius und Will (Jahresb. für 1863 S. 10 und Buchn. Repert. 2 R. XLI, 92) und dem *Agaricin* von Schoonbroodt (Jahresb. für 1863 S. 9) selbst verglichen hat, um sagen zu können, in wie weit diese beiden und die von ihm neu aufgestellten Körper mit einander übereinstimmen oder verschieden sind.

Fleury zog den pulverisirten Lärchenschwamm bis zur völligen Erschöpfung deplacirend mit Aether aus, was lange Zeit erforderte und viel Aether kostete. Der Auszug war rubinroth gefärbt und setzte einen weissen gelatinösen Bodensatz ab, mit welchem zusammen er beim Abdestilliren des Aethers und nachherigem Weiterverdunsten einen Rückstand lieferte, welcher im Gewicht 56,87 Procent von dem Lärchenschwamm betrug. Diesen Rückstand hat er dann durch Lösungsmittel in zwei Stoffe getheilt, welche auf dieselben verschieden lösend wirken, ohne solches spe-

ciell zu erörtern. Den einen davon hat er *Agaricusharz* und den anderen *Agaricinsäure* genannt. Das

Agaricusharz ist rothbraun, als Pulver hellgelb, unkrystallisirbar, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und in Aether und ertheilt dem letzteren eine ausserordentliche Schleimigkeit. Weniger löslich ist es in 70procentigem Alkohol, in Methyl-Alkohol, Chloroform und in Essigsäure, aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff und in Benzin. Lässt man es mit 60procentigem Alkohol übergossen ruhig stehen, so wird es gelb, bleibt aber amorph. Es schmilzt bei +89°,7 und löst sich sowohl in Ammoniakliquor als auch in Kalilauge sehr leicht und mit dunkelrother Farbe zu beim Schütteln sehr schäumenden Flüssigkeiten auf, indem es sich mit den Basen darin zu Verbindungen vereinigt, welche Alkohol daraus niederschlägt, und welche durch doppelte Zersetzung mit den meisten Metallsalzen gefällt werden. Dieses Harz schmeckt nur wenig bitter und wirkt in einer Dosis von 0,15 Grammen schwach purgirend.

Bei 4 Elementar-Analysen wurden Zahlenwerthe erhalten, welche unter sich und mit der dafür berechneten Formel $C^{102}H^{164}O^{20}$ gut übereinstimmen. Die Barytverbindung wurde nach der Formel $C^{102}H^{164}O^{20}+2BaO$ zusammengesetzt gefunden, und sie entsteht also ohne Abscheidung von Wasser aus dem Harz. Die

Agaricinsäure dagegen, welche etwas weniger als $\frac{1}{3}$ von den durch Aether ausgezogenen 56,87, mithin etwa 18 Proc. von Lärchenschwamm beträgt, ist farblos und krystallisirt aus Aether in feinen zu Büscheln vereinigten Nadeln, schmilzt bei +145°,7 und färbt sich einige Grade darüber unter Verlust von Wasser gelb, ohne sich zu sublimiren. Sie löst sich sehr leicht in starkem Alkohol, weniger leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether und in Essigsäure, und noch weniger in Schwefelkohlenstoff und in Benzin. Beim Kochen ihrer Lösung in Alkohol wird sie mit den Alkoholdämpfen fortgerissen, besonders wenn andere den Siedepunkt erhöhende Substanzen vorhanden sind. In Wasser ist sie kaum löslich, ertheilt demselben aber doch eine saure Reaction. Sie löst sich leicht in Ammoniakliquor, in Kalilauge und in Natronlauge, indem sie sich mit den Basen darin verbindet; die Lösung in dem Ammoniak wird nicht durch Alkohol gefällt und scheidet beim Kochen unter Entwickelung von Ammoniak Agaricinsäure ab; die Lösung in Natronlauge dagegen wird durch Alkohol gefällt, das sich ausscheidende agaricinsaure Natron tritt in Flocken auf, die aber innerhalb 24 Stunden in concentrische Gruppen von langen Nadeln übergehen. Die Lösung in jenen Alkalien wird durch Metallsalze meist krystallinisch werdend gefällt.

Bei mehreren Elementar-Analysen wurden nahe übereinstimmende Zahlen erhalten, im Mittel C = 63,44, H = 9,3 und O = 26,81 Proc. Eine Formel und Atomgewicht hat Fleury noch nicht darnach berechnet, weil sich ein dazu bereitetes Silbersalz beim Trocknen veränderte. Aber nach Friedel (Berichte der deutsch. che-

mischen Gesellschaft zu Berlin III, 37) soll Fleury dieser Säure die Formel $C^{32}H^{56}O^{10}$ beigelegt haben.

Die von Stenhouse (Jahresb. für 1862 S. 23) in der Rinde des Lärchenbaums entdeckte *Larixsäure* $= C^{20}H^{20}O^{10}$ ist jedenfalls eine andere Säure, indem diese nur 57,13 Proc. Kohlenstoff etc. enthält.

Der Körper, welcher sich aus einer Abkochung des Lärchenschwamms mit Alkohol beim Erkalten sehr reichlich abscheidet, ist ferner von Masing (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 394) untersucht worden.

Bei der Ausscheidung tritt dieser Körper in voluminösen Massen auf, welche dann bald in Gestalt eines rein weissen und feinkörnigen Pulvers zusammen sinken und sich erst langsam in deutliche ziemlich grosse Säulen und Nadeln verwandeln, die sich dann büschel- oder pinselförmig an einander lagern. Diese Krystalle sind geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, aber löslich in 960 Theilen absolutem Alkohol, 260 Theilen siedendem Alkohol und 1400 Theilen Aether, aber leicht löslich in Kalilauge und werden durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Sie schmelzen bei +160 bis 165°.

Bei zwei Elementar-Analysen ergaben sie 68,25 und 68,79 Proc. Kohlenstoff, 9,18 und 8,93 Proc. Wasserstoff und 22,57 und 22,28 Proc. Sauerstoff.

Eine Formel hat Masing danach nicht dafür berechnet, aber er vergleicht diesen Harzkörper mit dem *Phellyl-Alkohol* von Siewert, worin derselbe aber 82,30 Proc. Kohlenstoff, 11,39 Proc. Wasserstoff und 6,31 Proc. Sauerstoff fand, so dass er schon deshalb damit keine Gemeinschaft haben kann.

Eben so vergleicht Masing seinen krystallisirten Körper mit den beiden Harzkörpern, welche Fleury nach dem vorhergehenden Referat aus dem Lärchenschwamm erhalten hat, und findet ihn davon wesentlich verschieden, sowohl in Betreff der Zusammensetzung als auch der Eigenschaften.

Masing hat ferner die *Benzoesäure* in dem Lärchenschwamm aufzufinden und festzustellen gesucht, welche Bouillon-Lagrange vor Jahren daraus auf die Weise erhalten zu haben angibt, dass er das rohe Lärchenschwammharz mit Kalkmilch kochte und das Filtrat mit Salzsäure versetzte, wobei die Benzoesäure sich ausscheiden sollte. Masing operirte nun in gleicher Weise, und er bekam auch aus der filtrirten Kalkmilch-Abkochung durch Salzsäure einen schneeweissen flockigen Niederschlag, aber es war derselbe weder ganz noch theilweise Benzoesäure. Beim Entstehen war der Niederschlag amorph, aber er sank dann langsam zu Aggregaten von kleinen tafelförmigen Krystallen zusammen. Dieser Körper war ebenfalls nur ein Harz. Dasselbe löste sich leicht in absolutem Alkohol, schmolz zwischen +110 und 115° mit hell braungelber Farbe, löste sich auch leicht in Kalilauge und liess sich aus dieser Lösung durch doppelte Zersetzung mit Erd- und Metallsalzen auf die Oxyde derselben übertragen und erzeugte da-

mit unlösliche Verbindungen. Bei der Elementar-Analyse fand er darin 65,64 und 66,28 Proc. Kohlenstoff, 8,17 und 8,30 Proc. Wasserstoff und 26,49 und 25,37 Proc. Sauerstoff, wonach er dafür die Formel $C^{11}H^{32}O^{3}$ berechnet.

Dieser Körper ist also weder Benzoesäure (die mithin als Bestandtheil des Lärchenschwamms gestrichen werden muss) noch eins der beiden Harze von Fleury, noch Pimarsäure noch Sylvinsäure.

Lichenes. Flechten.

Durch Carruthers hat Stenhouse (Ann. der Ch. u. Pharmac. CLV, 50) drei *Flechten* aus der Nähe von Moffat in Schottland bekommen, chemisch untersucht und über die darin schon bekannten eigenthümlichen Bestandtheile in Rücksicht auf deren Isolirung und Eigenschaften unsere Kenntniss erweitert. Die drei Flechten sind nämlich

1. *Usnea barbata*, woraus er dieses Mal die von ihm schon früher (Jahresb. für 1848 S. 11) abgehandelte

Usninsäure auf folgende bessere Weise darstellte: Man macerirt die Flechte mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron etwa 30 Minuten lang, drückt den Auszug ab und behandelt sie noch ein oder zwei Mal eben so. Die colirten und vermischten Auszüge werden mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, die dadurch ausgeschiedene noch dunkel grün gefärbte Usninsäure mit Kalkmilch und vielem +40° warmen Wasser behandelt, filtrirt und die klare nun citrongelbe Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wodurch sich die Usninsäure in blassgelben Flocken niederschlägt. Die weitere Reinigung derselben gründet sich dann auf die Eigenschaft der Säure, beim Kochen mit Kalk ein unlösliches Kalksalz zu bilden. Man kocht sie daher mit Wasser und einem Ueberschuss an Kalk 20 bis 30 Minuten lang, wäscht das erzeugte unlösliche Salz mit heissem Wasser gut aus und digerirt dasselbe mit einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure wenigstens ½ Stunde lang, um allen Kalk auszuziehen und die Säure dichter zu machen, so dass sie leicht abzufiltriren und auszuwaschen ist. In dieser Art erhält man die Usninsäure leidlich rein.

Bei der Bereitung grösserer Mengen ist es jedoch zweckmässiger, wenn man die durch Salzsäure aus der Lösung des usninsauren Kalks ausgefällte Usninsäure als gelben Brei mit Wasser kocht, während man allmälig so viel Natronlauge zufügt, dass die Usninsäure nur bis auf einen kleinen Rest aufgelöst wird, dann diesen abfiltrirt und das Filtrat zum Krystallisiren ruhig stellt. Es schiesst dann usninsaures Natron in Krystallen an. Man giesst die Mutterlauge davon ab, spült die Krystalle einige Male mit etwas Wasser ab, reinigt sie weiter durch Umkrystallisiren mit heissem Wasser, und löst sie in einer grossen Menge Alkohol auf. Wird diese Lösung dann noch heiss mit Essigsäure angesäuert, so schiesst

daraus beim Erkalten die Usninsäure in feinen Nadeln an, die nun noch mit kaltem Weingeist abgespült und mit heissem Alkohol umkrystallisirt werden müssen.

Kleine Mengen von der Usninsäure werden am besten gereinigt, wenn man sie mittelst Natronlauge in vielem siedenden Alkohol löst, die fremden dabei zurückbleibenden Stoffe abfiltrirt, das Filtrat mit Essigsäure stark sauer macht, krystallisiren lässt und die Krystalle mit heissem Alkohol einige Male umkrystallisirt.

Von den Eigenschaften dieser Säure hat Stenhouse dieses Mal nichts weiter angegeben, als die Resultate einer neuen Elementar-Analyse und die Beschaffenheit ihrer Salze von Natron und Kalk.

Bei der Elementar-Analyse bekam er dieses Mal Resultate, nach denen er für die Usninsäure die sehr gut damit übereinstimmende Formel $C^{36}H^{36}O^{14} = HO + C^{36}H^{34}O^{13}$ berechnet, dieselbe also, welche auch Hesse (Jahresb. für 1861 S. 14 und für 1866 S. 25) dafür aufgestellt hat. Seine frühere Formel war $= C^{38}H^{34}O^{14}$, dieselbe mithin, wie die von Knop (Jahresb. für 1845 S. 22) und von Rochleder (das. für 1843 S. 89).

Usninsaures Natron $= NaO + C^{36}H^{34}O^{13}$ wird erhalten, wenn man 1 Theil Usninsäure in 20 Theile Wasser schüttet, zum Sieden erhitzt und nun allmälig so viel Natronlauge zutropft, dass die Usninsäure noch nicht völlig aufgelöst wird, dann filtrirt und ruhig stellt, wobei das Salz in blassgelben, seidenartigen Nadeln anschiesst, die sich schwer in kaltem Wasser, aber etwas leichter in Alkohol lösen, und durch Kohlensäure kann man die Usninsäure daraus fällen.

Usninsaure Kalkerde ist in ihren Eigenschaften für die Usninsäure sehr characteristisch: reibt man die Usninsäure mit Kalkmilch zusammen, so erhält man einen dunkelgelben Brei, woraus Wasser usninsauren Kalk und überschüssigen Kalk mit citrongelber Farbe auflöst, und erhitzt man nun diese Lösung zum Sieden, so schlägt sich der usninsaure Kalk vollständig daraus nieder, in Gestalt von dunkelgelben rhomboidalen Krystallen. Durch Kohlensäure wird es vollständig zersetzt. — Die Darstellung eines

Usninsauren Aethyloxyds wollte nicht glücken, und Brom verwandelte die Usninsäure in ein amorphes orangefarbiges Harz. Die Usninsäure ist auch in der

2. *Evernia Prunastri* neben der darin schon bekannten *Evernsäure* enthalten, und ist diese Evernsäure schon von Stenhouse (Jahresb. für 1849 S. 10) selbst, als auch von Hesse (Jahresb. für 1861 S. 13) aus dieser Flechte dargestellt und beschrieben worden. Stenhouse stellt sie aus derselben auf folgende Weise dar:

Die Flechte wird zerkleinert, 2 bis 3 Mal nach einander $1/2$ Stunde lang mit Kalkmilch macerirt; die Auszüge werden vermischt, filtrirt und mit Salzsäure ausgefällt. Der Niederschlag ist nun ein unreines Gemisch von Evernsäure und von Usninsäure, wovon die erstere etwa $1/3$ beträgt. Zur Reinigung und Trennung wird das abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Gemisch 2 bis

3 Mal nach einander mit der 4fachen Menge siedenden Alkohols etwa 5 Minuten lang geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat enthält nun die Evernsäure aufgelöst (der Rückstand ist also die unreine, in dem Alkohol höchst schwerlösliche Usninsäure), und man schlägt sie daraus mit Wasser nieder. Um sie dann von etwa doch mitgefolgter Usninsäure zu befreien, wird die durch das Wasser ausgefällte Evernsäure mehrere Male nach einander mit Alkohol in der Art umkrystallisirt, dass man sie jedesmal nicht zu lange mit dem Alkohol behandelt und dabei zurückbleibende Usninsäure abfiltrirt.

Die Evernsäure ist, wie Stenhouse früher und auch Hess nachher gefunden haben, nach der Formel $C^{34}H^{32}O^{14}$ zusammengesetzt. Sie bildet aus kleinen Nadeln bestehende Krystallaggregate, schmilzt bei +164°, und ist eine so schwache Säure, dass sie selbst zweifach-kohlensaures Natron in der Kälte nicht zersetzt, in Folge dessen man mit der Lösung dieses Natronsalzes anhängenden Farbstoff aus roher Evernsäure ausziehen kann. Das Kalksalz wird durch Kohlensäure, wenn diese lange darauf einwirkt, in Evernsäure und in kohlensauren Kalk verwandelt. Durch Behandeln mit Kalilauge und mit Barytwasser wird die Evernsäure nur in Everninsäure verwandelt, aber nicht auch, wie Strecker (Jahresber. für 1848 S. 10) angibt, in Orsellinsäure. Mit Brom hat Stenhouse aus der Evernsäure eine

Tetrabromevernsäure = $C^{34}H^{24}Br^{4}O^{14}$ dargestellt und beschrieben, bei deren Erzeugung also 4 H gegen 4 Br ausgewechselt werden.

Die im Vorstehenden erwähnte Usninsäure wird zur Entfernung anhängender Evernsäure mit Kalkmilch gekocht, wobei sich diese letztere Säure zersetzt, und der entstandene usninsaure Kalk weiter bearbeitet, wie der vorhergehende von Usnea barbata, und hat auch die Usninsäure daraus dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften, wie aus dieser Usnea.

3. *Cladonia rangiferina.* Aus dieser Flechte hatte Stenhouse (Jahresb. für 1848 S. 11) früher angeblich wahre Usninsäure erhalten und Hesse (Jahresb. für 1861 S. 14) hatte sie dann wegen ihres um 28° niedrigern Schmelzpunkts für eine isomerische Modification davon erklärt, welche er daher *Beta-Usninsäure* nannte. Stenhouse erkennt diese Verschiedenheit an, indem er sich überzeugte, dass die gewöhnliche Usninsäure bei +203 und die aus der Cladonia rangiferina bei +175° schmilzt, aber er findet den Namen ungeeignet und will diese Beta-Usninsäure nun

Cladoninsäure genannt wissen. Bei seiner früheren Untersuchung hatte Stenhouse ferner gefunden, dass die damals aus mehreren Flechten (Evernia Prunastri, Ramalina fraxinea, R. fastigiata, Cladonia rangiferina und Usnea florida) erhaltene Usninsäure bei der trocknen Destillation das sogenannte βOrcin liefere. Jetzt hat er sich überzeugt, dass dieser Körper nur aus der Usninsäure von der Cladonia rangiferina resultirt, aber nicht aus der Säure von den anderen Flechten, und daher hält er den neuen

Namen „Cladoninsäure“ um so mehr gerechtfertigt, wenn dieselbe auch dieselbe Zusammensetzung wie die gewöhnliche Usninsäure besitzt. Eine weitere Erforschung dieser Cladoninsäure stellt Stenhouse in Aussicht, sobald er nur erst in Besitz einer grösseren Menge der Cladonia rangiferina gekommen ist, welche dieselbe enthält, da solches nicht in allen Jahreszeiten der Fall zu seyn scheint, indem er aus einer im December gesammelten Portion nur Spuren davon zu isoliren vermochte.

Lycopodiaceae. Lycopodiaceen.

Lycopodium clavatum. Nach Maisch (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association für 1869 p. 368) kommt das in Nordamerika verbrauchte *Lycopodium* meist aus der Schweiz und Deutschland dahin, in welchen Ländern man es von Lycopodium clavatum, aber auch von Lycopodium complanatum und Lyc. annotinum gewinne, weil man es dem aus Polen und Russland dort angebrachten weniger guten Lycopodium vorziehe. Nun aber kommen in Nordamerika nicht allein auch die genannten Lycopodium-Arten, sondern auch noch Lycopodium dendroideum, Lyc. lucidulum, Lyc. Selago, Lyc. inundatum und Lyc. carolinianum vor, und macht er darauf aufmerksam, dass man das Lycopodium in Nordamerika auch selbst gewinnen könne, indem er Lycopodium clavatum, complanatum, annotinum und dendroideum als zweckmässig, die übrigen Lycopodium-Arten aber als weniger oder gar nicht dazu verwendbar erklärt. Uebrigens glaubt er, dass sich die dortige Selbsteinsammlung wegen des billigen Preises für das europäische Lycopodium nicht lohnen werde, auch würde noch nachzuweisen seyn, ob es eben so gut beschaffen wäre.

Dass das *Lycopodium* auch jetzt noch durch Fichtenpollen substituirt vorkommen kann, zeigt ferner eine Mittheilung von Eckman (Upsala Läkareförenings Förhandlingar V, 551). Ein Bauer hatte eine ansehnliche Portion von vorgeblich Lycopodium in eine Apotheke verkauft, worin man sie auch im Ansehen für echt haltend gekauft und ins Standgefäss gethan hatte, aber schon beim ersten Gebrauch wurde dieses Lycopodium durch seine etwas dunklere Farbe und durch seine Neigung zusammen zu backen verdächtig und als es dann unter einem Mikroscop betrachtet wurde, stellte es sich heraus, dass es ausschliesslich nur Fichtenpollen war. Man machte dann auch noch die Bemerkung, dass dasselbe, nachdem es einige Wochen lang an einem trocknen Ort gestanden hatte, dem echten Lycopodium so ähnlich geworden war, um im Ansehen für eine gute Drogue gehalten werden zu können, so dass es, wenn es nun in die Apotheke gekommen wäre, vielleicht unentdeckt geblieben seyn könnte. Eine mikroscopische Schau ist daher beim Lycopodium unter allen Umständen bei jeder neu bezogenen Portion abzuhalten.

Fristedt erinnert dabei an frühere Verfälschungen mit dem Samenstaub von Corylus Avellana und von Typha-Arten, welcher

von den letzteren aber so dunkel gelb sey, dass man ihn schon im Ansehen dadurch als Verfälschung erwarten könnte. Und Almén erwähnt dazu, dass er bei Apotheken-Visitationen ein Lycopodium gefunden habe, welches selbst zu grösseren Klumpen zusammen gebacken war, aber nur in Folge von Feuchtigkeit, indem es sich unter einem Mikroscop als völlig echt herausgestellt habe und beim Trocknen richtig staubig geworden sey.

Gramineae. Gramineen.

Saccharum officinarum Die frischen von Blättern befreiten Stämme des *Zuckerrohrs*, gewachsen auf Martinique und Guadeloup (a), bei Cairo in Mittel-Aegypten (b) und in Oberägypten (c) sind von Popp (Zeitschrift für Chemie. N. F. VI, 329) analysirt worden, und hat er darin nach Procenten gefunden:

	(a)	(b)	(c)
Wasser	72,22	72,15	72,13
Rohrzucker	17,80	16,00	18,10
Glucose	0,28	2,30	0,25
Cellulose	9,30	9,20	9,10
Salze	0,40	0,35	0,42

Diese Resultate betreffen mittlere von mehreren Stämmen. Der Gehalt an Zucker kann bei verschiedenen Stämmen auf einerlei Plantage etwas variiren und an günstigen Stellen aufgewachsen bis auf 19—20 Procent steigen.

Von dem amerikanischen Zuckerrohr gaben ferner die bei +100° getrockneten Stämme 3,8 bis 4,3, und die bei +100° getrockneten Blätter 8,0 bis 8,5 Proc. Asche, und Popp fand nach Procenten in der von

	Stämmen:	Blättern:
Kali	7,66	10,65
Natron	6,45	3,26
Kalkerde	12,53	8,19
Talkerde	6,61	2,45
Eisenoxyd	0,56	0,85
Kieselsäure	43,75	65,78
Phosphorsäure	5,45	1,25
Schwefelsäure	16,53	2,18
Chlor	0,21	1,65
Kohlensäure	—	3,55

Besonders reich ist diese Asche also an Kieselerde, vorzugsweise die von den Blättern, worin das Zuckerrohr mit den bei uns cultivirten Gramineen übereinstimmt.

Irideae. Irideen.

Crocus sativus. An die im vorigen Jahresberichte S. 32 aufgeführten Nachweisungen von neuen Verfälschungen des *Safrans* schliesst sich eine neue Mittheilung von Heraeus (Wittstein's

Vierteljahresschrift XIX, 91), zufolge welcher derselbe schon vor 9 Jahren die betrügerische Gewichtsvermehrung mit 12 Procent Kreide durch 4 Proc. Honig bei einem Safran aufgefunden hat, von dem ein dortiges (Hanau) Handlungshaus 5 Centner (à Pfund zu 60 Gulden) aus Marseille bezogen hatte. Die Prüfung desselben war dadurch veranlasst, dass der Safran beim Auslesen der gelben Griffelstücke klebrig wurde und so zusammenbackte, dass das Sortiren nicht gehörig ausgeführt werden konnte. Trotz der darauf nachgewiesenen neuen Verfälschung hatte das Handelsgericht zu Marseille den Safran doch für tadellos erklärt, so dass jenes Handlungshaus seinen bedeutenden Schaden nicht ersetzt bekam (!) und daher den Hergang in mehreren Zeitungen, namentlich in der Gazette de Marseille im Herbst 1860 dem Urtheil des Publicums vorlegte (wovon also wissenschaftliche Zeitschriften keine Kunde bekommen haben).

Dieser Safran war aus Spanien zunächst nach Marseille gekommen, in Folge dessen also der *spanische Safran* des Handels wiederum, wie früher, einer sorgfältigen Prüfung unterworfen werden muss und nicht unbedingt den Ruf verdient, welchen er in neuerer Zeit (Jahresb. für 1864 S. 18) erlangte, nachdem er viele Jahre hindurch wegen arger anderweitiger Verfälschungen in grossen Miscredit gerathen war.

Ein in dieser neuen Art verfälschter Safran scheint im Handel sehr verbreitet worden zu seyn, und berichtet auch Hallwachs (N. Jahrbuch der Pharm. XXXJII, 16), dass er ihm bei seinen Apotheken-Visitationen im Jahr 1869 selten anders als mit Kreide, und zwar bis zu 17,5 Procent, verfälscht vorgekommen sey, und glaubt er solches mittheilen zu müssen, weil diese Art des Betrugs noch wenig bekannt. Nachdem nun aber bereits mehrseitig darauf aufmerksam gemacht worden ist, dürfte derselbe gleichwie so viele frühere Betrügereien mit anderen Substanzen wohl rasch unterdrückt werden. Die Kreide (nach Anderen der Gyps) ist so künstlich an dem Safran befestigt (mit Honig etc.), dass man denselben auf den ersten Blick für sehr gut halten kann, auch zeigt sich die Kreide nicht auffällig, wenn man einzelne Narben mit Wasser rüttelt, wohl aber wenn man dieses mit einer grösseren Anzahl davon ausführt; die Kreide löst sich dann ab, setzt sich darauf in der Ruhe in dem Wasser zu Boden und kann darauf leicht nachgewiesen werden. Ob die Kreide vorher mit einem anderen Farbstoff gefärbt wird oder erst durch Crocin aus den Narben beim Befestigen die Farbe bekommt und dadurch verdickt wird, ist noch nicht ermittelt worden. Da der Safran auch von Droguisten, denen man eine solche Unredlichkeit nicht zutrauen darf, diese neue Verfälschung darbietet, so ist Hallwachs der Ansicht, dass dieselbe schon in der Productionsquelle geübt werde.

Lavater (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie. 1870 S. 22) hat aus einem deutschen Handlungshause als beste spanische Waare einen Safran zugesandt erhalten, aus dem er $6^2/_3$ Procent Staub-

beutel, welche meist ihren Pollen entleert hatten, auslesen konnte, und bei dem der Rest $=93^1/_3$ Proc. allerdings die richtigen Narben betrafen, die aber noch mit sehr langen Griffelenden zusammenhingen.

Rehsteiner (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1870 S. 295) hat einen Safran als prima Waare aus dem Handel bezogen, welcher dem grösseren Theil nach völlig richtig war, aber so viel mit Kreide beklebte Narben beigemengt enthielt, dass die Kreide etwa 3,5 Proc. von dem ganzen Safran betrug, zwar ungleich weniger, wie Andere gefunden haben, aber doch in keinerlei Weise zu rechtfertigen. Unter einer Loupe konnten die reinen Narben leicht von den beklebten unterschieden werden, und letztere zeigten unter einem Mikroscop ausser den gelb gefärbten Kreidepartikelchen auch einige Pollenkörner und Stärkekörner, so dass das Ankleben der Kreide mit Kleister geschehen zu seyn scheint.

Das Vorkommen eines in der besagten Art mit Kreide verfälschten Safrans ist übrigens nicht auf Deutschland beschränkt, sondern im Laufe dieses Jahrs auch von Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy. 3 Ser. XVIII, 390) in Nordamerika und von Hanbury (Pharmaceut. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 241) in England ziemlich gleichzeitig, aber unabhängig von einander entdeckt und als neu zur Warnung mitgetheilt worden. Wahrscheinlich hat aber auch in diesen Ländern ein solcher Safran schon länger unbemerkt seine Rolle gespielt. Nach den vielen vorhergehenden Mittheilungen darüber wird das Folgende aus Beider Angaben genügen.

Maisch bekam einen anscheinend guten Safran, wie solches nach ihm im amerikanischen Handel sehr schwer hält; als er ihn jedoch genauer betrachtete, fand er ihn mit einer orangerothen pulverigen Masse untermengt, welche er anfangs für Pollen hielt, die sich aber in dem Wasser, womit er den Safran geschüttelt hatte, zu Boden setzte und dann bei genauerer Prüfung als kohlensaurer Kalk zu erkennen gab, gefärbt durch den Safran und an den Narben mit Traubenzucker oder Honig befestigt. Die Kreide betrug 10 Proc. Der Safran war aus Europa angebracht worden.

Darauf bekam Maisch 2 Proben von Safran aus New York, wovon eine gut und unverfälscht, die andere aber mit den den Safrannarben ähnlich gerollten und roth gefärbten Blüthen von Carthamus tinctorius und Calendula officinalis stark untermengt war. An den echten Narben beider Safranproben waren übrigens die ganzen Griffel sitzen gelassen.

Hanbury fand, dass man diese Verfälschung dem Safran mit nacktem Auge nicht sogleich ansehen, aber schon einfach dadurch erfahren kann, wenn man ihn in Wasser mit einem Glasstäbchen vorsichtig bewegt, wobei das Klebmittel sich auflöst, die Kreide sich dem Wasser mechanisch mittheilt und dann in der Ruhe darin zu Boden setzt, worauf man sie leicht sammeln, in Salzsäure lösen und durch Reactionen constatiren kann. Um dann die Quantität der Kreide zu erfahren, verbrannte Hanbury zu Asche 1)

zwei Proben eines ausgezeichneten Safrans unbekannten Ursprungs und er bekam daraus 5,9 und 4,18 Proc. Asche, dann 2) zwei Proben eines ebenfalls sehr guten *Valencia*-Safrans, die ihm 4,41 und 5,2 Proc. Asche lieferten, und 3) vier verschiedene Proben des verfälschten Safrans, der mit *Alicante*-Safran bezeichnet war, und welche ihm 21,22, 12,72, 28,01 und 15,36 Proc. Asche gaben, wonach der Grad der Verfälschung leicht zu beurtheilen ist und nicht immer gleich erscheint. Die Anheftungsweise durch Kreide vermochte Hanbury nicht zu erfahren.

Bei einer Mittheilung der Angaben von Hanbury und Maisch in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 309“ bemerkt Flückiger, dass der so verfälschte und schon in mehreren Ländern bemerkte Safran aus einer Quelle herzustammen scheine, und er knüpft daran die Frage: wo liegt diese Quelle? Nach der obigen Mittheilung von Heraeus liegt sie offenbar in Spanien, und nach den Angaben von Hanbury specieller in der Provinz Alicante, ob nun aber in der Hauptstadt gleichen Namens oder von den Producenten in der Provinz, bleibt noch zu ermitteln übrig. Dass es aber auch guten *spanischen Safran* gibt, beweist das Resultat der Untersuchung des Valencia-Safrans von Hanbury.

Asphodeleae. Asphodeleen.

Aloe. Eine neue Sorte der *Aloe* ist von Fristedt (Upsala Läkareförenings Förhandlingar V, 239) kurz characterisirt worden. Dieselbe wird, was bisher unbekannt war, auf der kleinen schwedischen Antillen-Insel St. Barthelemy in Westindien gewonnen und kann daher

Aloe de St. Barthelemy genannt werden. Dieselbe gehört in die Reihe der Leberaloe-Arten und ist der Aloe de Curassao am meisten ähnlich, mithin den weniger werthvollen westindischen Aloesorten anzureihen. Auf der Oberfläche war sie etwas glänzend und fast schwarz, aber im Innern noch zähe und gelbbraun, und besass einen unangenehmen Geruch.

Smilaceae. Smilaceen.

Smilax. Bei einer Reihe von 28 *Sarsaparillawurzeln* hat Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 537—543) die anatomischen Verhältnisse mikroscopisch erforscht und mit vorausgeschickten kurzen Diagnosen systematisch aufgestellt. Theils hat er dieselben dem Handel, theils den Sammlungen des Oesterreichischen Apothekervereins (Ap.-Ver.) und der Wiener Josefs-Akademie (Jos.-Ak.) entnommen und es hat sich dabei herausgestellt, dass sie einem grossen Theil nach keinen eben so vielfachen Ursprung haben, sondern nur Wurzel-Varietäten von ungleich wenigeren Smilax-Arten betreffen, welche in jenen Quellen verschiedene Namen führen. Die in der folgenden Uebersicht vorkommen-

den Zahlen drücken die relativen Maasse (1=0,0044 M.M.) aus, und zu einer weiter gehenden Verständigung möge Schleiden's Arbeit im Jahresberichte für 1847 S. 78—86 nachgesehen werden. Vogl theilt die untersuchten Wurzeln in *zwei Gruppen* und jede derselben wiederum in *zwei Typen*. Bei den

Der *ersten Gruppe* sind die Zellen der Kernscheide am Querschnitt vorwaltend quadratisch oder tangential gestreckt.

A. *Typus der Honduras-Sarsaparilla:* Zellen der Kernscheide nach allen Seiten gleichmässig und nicht stark verdickt. Hierher gehören:

1. *Lichte Honduras-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.) Hell gelbbraun, ziemlich voll, mehlig, längsfurchig, Rinde und Mark rein weiss, Holz gelblich, grob porös. Mark frei (d. h. ohne Gefässbündel). Rinde am Querschnitt doppelt so breit als das Holz, das Mark etwas breiter als das Holz (R:H:M=2:1:1½), Kernscheide blassgelb—orange, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch oder etwas tangential gestreckt (R.=T=5—6), wenig gleichmässig verdickt. Spiroiden 30; Holzzellen weitmündig. Aussenrinde fünfreihig, Zellen mit weitem Lumen. Amylumkörnchen 5—6.

2. *Honduras-Sarsaparilla* (Jos.-Ak.) Grau-rothbraun, ziemlich voll, mehlig, längsfurchig. Rinde und Mark röthlich. Holz orange und sehr grob porös. Mark fein. Rinde am Querschnitt doppelt so breit als das Holz, so breit als das Mark (R:H:M=2:1:2). Kernscheide blass orange, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch oder etwas tangential gestreckt (R=T=5—6, oder R=5 und T=6—7), gleichmässig schwach verdickt. Stärkekörnchen 5—6.

3. *Honduras-Sarsaparilla des Handels.* Ganz mit der unter 2 übereinstimmend.

4. *Dunkle Honduras-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Rehbraun, reich an Wurzelfasern, riefig und runzlich, voll, mehlig, stäubend. Rinde blass röthlich, Mark weiss, Holz gelblich und grob porös. Rinde am Querschnitt so breit als das Mark, doppelt so breit als das Holz (R:H:M=2:1:2). Kernscheide orange, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch, sonst wie bei der vorigen. Aussenrinde dreireihig. Holzzellen stark verdickt. Spiroiden 40. Stärkekörnchen 6—8.

5. *Jamaika-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Rothbraun, reich an Wurzelfasern, längsstreifig, voll. Rinde chocoladebraun, markig. Holz blass gelblich. Mark weiss mit einzelnen weiten Spiroiden. Rinde so breit als das Holz, halb so breit als das Mark (R:H:M=1:1:2). Kernscheide orange, die Zellen derselben am Querschnitt quadratisch, doch auch etwas radial oder tangential gestreckt (R=T=5—6), gleichmässig, aber wenig verdickt. Spiroiden 40 bis 50 in langen Reihen. Zellen der Aussenrinde und des Holzes weitmündig. Stärkekörnchen 6 bis 8.

Diese Sorte ist die Jamaika-Sarsaparilla des englischen Handels, welche nach Pereira von der Mosquito-Küste und von St. Juan in Bündeln über Jamaika nach England gelangt.

6. *Jamaika-Sarsaparilla* (Jos.-Ak.). Sehr junge, etwa 3 M.M. dicke Wurzeln mit orangefarbiger und riefiger Oberfläche. Rinde röthlich braun, hornartig. Mark weiss und mehlig. Rinde am Querschnitt so breit als das Holz, den vierten Theil der Breite des Marks betragend (R:H:M=1:1:4). Kernscheide blassgelb und ihre Zellen am Querschnitt quadratisch (R=T=5). Aussenrinde dreireihig, zum Theil Epiblem; äusserste Zellenreihe orangegelb. Rinde mit formlosem Mark, mit geformter Stärke (=6). Spiroïden 20—30. — Sie betrifft die Jamaika-Sarsaparilla des englischen Handels.

7. *Honduras-Sarsaparilla* (II. Ap.-Ver.) Blass gelbbraun, theilweise mit schwärzlich-grauem Ueberzug, längsfurchig, ziemlich voll und mehlig. Rinde und Mark blass röthlich oder weiss. Rinde am Querschnitt doppelt so breit, als das Holz, halb so breit als das Mark (R:H:M=2:1:4). Kernscheide orangegelb, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch (R=T=6). Spiroiden 40 bis 50. Aussenrinde dreireihig, ziemlich dickwandig. Stärkekörnchen 6. — Unterscheidet sich von der gewöhnlichen Honduras-Sarsaparilla durch das auffallend weite Mark.

B. *Typus der Caraccas-Sarsaparilla:* Zellen der Kernscheide seitlich und besonders nach innen stärker verdickt als nach aussen. Dahin gehören

1. *Lissabonner Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Ochergelb, rein, gestreift, voll und mehlig. Rinde und Mark rein weiss, Holz orange und fein porös. Rinde am Querschnitt viermal breiter als das Holz, fast so breit als das Mark (R:H:M=4:1:5). Kernscheide gelb, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch oder gerundet, viereckig, fast halb kreisförmig, nach aussen wenig, stärker seitlich und besonders nach innen verdickt (R=T=5). Spiroiden 30. Aussenrinde dreireihig ihre Zellen nicht stark verdickt, die der äusseren Reihe am Querschnitt radial gestreckt. Stärkekörnchen 6. — Scheint Caraccas-Sarsaparilla (Berg's anat. Atlas t. III. Fig. 13. Tafel IV Fig. 12) zu seyn,

2. *Sarsaparilla mundata* (B. Jos.-Ak.). Blass bräunlichgelb oder gelbbraun, rein, matt, mit Wurzelfasern, streifig, voll. Rinde blass röthlich. Mark weiss, mit einzelnen Spiroiden. Holz orangegelb. Rinde am Querschnitt halb so breit als das Mark, doppelt breiter als das Holz (R:H:M=2:1:4). Kernscheide blass orange, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch oder etwas tangential gestreckt, nach innen etwas stärker verdickt (R=T=5—6). Aussenrinde dreireihig; bloss die Zellen der äusseren Rinde stärker nach aussen verdickt. Spiroiden 30. Stärkekörnchen 6. — Ist Caraccas-Sarsaparilla.

3. *Guatemala-Sarsaparilla* (Jos.-Ak.). Hell bräunlichgelb, fast orangebraun, voll, mehlig, gestreift, brüchig. Rinde sich leicht ablösend. Sehr sorgfältig gereinigt. Rinde weisslich. Mark rein weiss. Holz gelblich. Rinde am Querschnitt doppelt so breit als das Holz, etwas breiter als das Mark (R:H:M=2:1:1½). Kernscheide orange, ihre Zellen nach innen stärker verdickt, am Quer-

schnitt etwas tangential gestreckt (R=5, T=6). Spiroiden weit, 50—60. Aussenrinde 2- bis 4reihig; die Zellen der 2 äusseren Reihen stark nach aussen verdickt. Stärkekörnchen 5 bis 7. — Ist vielleicht die in Wigger's Pharmacognosie 5. Aufl. S. 150 unter 4 aufgeführte Guatemala-Sarsaparilla. Steht im Bau am nächsten der „Manzanilla-Sarsaparilla" von Berg (Atlas IV Fig. 14).

4. *Mazatlan-Sarsaparilla* (Jos.-Ak.). Sehr mager, zähe, holzig, tief gefurcht, orangebraun. Rinde leer und braun. Mark mit spärlicher Stärke, zum Theil luftführend, weisslich. Holz dicht und grob porös. Mark am Querschnitt so breit als das Holz (H:M=1:2). Kernscheide goldgelb, ihre Zellen am Querschnitt quadratisch, nach innen stark verdickt (R=T=5). Holz mit sehr zahlreichen Spiroiden 50 bis 66. Aussenrinde vierreihig mit stark verdickten Zellen.

5. *Sarsaparilla do Mato* von der „Rajama verticillata *Vill.*" (Ap.-Ver.). Sehr magere, furchige, holzige, zähe, graubraune oder gelblich braune, circa 2 bis 5 M.M. dicke Wurzeln mit zusammengefallener Rinde, grob porösem Holzkörper und sehr engem Mark (H:M=1:1). Rindenzellen sehr dünnwandig mit spärlichen graubraunen und formlosen Resten des Inhalts, ohne Stärkekörnchen. Im Mark und Holz spärlich Stärke. Kernscheidezellen am Querschnitt fast quadratisch, sehr stark nach innen verdickt, mit zahlreichen sehr hervortretenden Verdickungsschichten. — Bei den

Der *zweiten* Gruppe sind die Zellen der Kernscheide am Querschnitt vorwaltend radial gestreckt.

A. *Typus der Para-Sarsaparilla:* Zellen der Kernscheide im Ganzen nicht stark verdickt, an den Seiten und nach innen stärker verdickt als nach aussen. Hierher gehören:

1. *Sarsaparilla brasiliana* (Ap.-Ver.). Rein, rothbraun, streifig, voll, mehlig, und 5 bis 6 M.M. dick. Rinde und Mark weiss, letzteres frei. Holz orangeroth. Rinde am Querschnitt dreimal breiter als das Holz, fast so breit als das Mark (R:H:M=3:1:4). Kernscheide orange, ihre Zellen am Querschnitt radial gestreckt, weit geöffnet, nicht stark verdickt, nach innen und seitlich etwas stärker als nach aussen (R=6—7, T=5). Aussenrinde 2- bis 3-reihig, Zellen nicht stark verdickt, am Querschnitt radial gestreckt. Spiroiden 30 bis 35, sehr zahlreich. Stärkekörnchen 6. — Ist Para-Sarsaparilla (Berg's anat. Atlas t. IV. fig. 13).

2. *Sarsaparilla mundata* (A. Jos.-Ak.). Ziemlich mager, längsrunzlich, matt, blass bräunlich, rein und etwa 5 M.M. dick. Rinde schmutzig weiss. Mark weisslich. Holz gelbbräunlich. Rinde am Querschnitt so breit als das Holz. Mark viermal breiter als dieses (R:H:M=1:1:4). Kernscheide orange, stellenweise doppelt, ihre Zellen am Querschnitt radial gestreckt, wenig verdickt (R=6—7, T=4—5). Aussenrinde dreireihig, die Zellen nicht stark verdickt. Spiroiden 30 bis 40. Stärkekörnchen 5. — Ist „Para-Sarsaparilla."

3. *Para-Sarsaparilla* (Jos.-Ak.). Ziemlich magere, 4, 5 bis 6 M.M. dicke, rauchgraue, runzliche Wurzeln. Rinde röthlich, horn-

artig. Holz gelb und grob porös. Mark weisslich mit Spiroiden. Rinde am Querschnitt so breit oder etwas breiter als das Holz, mehrmals enger als das Mark (R:H:M=1- bis 1½:1:5). Spiroiden 30 bis 35, sehr reichlich. In der Rinde formlose Stärke.

4. *Lissabonner Sarsaparilla* (No. 2. Ap.-Verein). Dunkel röthlich- oder schwärzlich braun, längsriefig, voll und mehlig. Rinde röthlich weiss. Mark weiss. Holz sehr grob porös. Rinde am Querschnitt so breit als das Mark, doppelt so breit als das Holz (R:H:M=2:1:2). Kernscheide sehr ungleich, stellenweise doppelt, einzelne Zellen vorspringend, orangegelb; Zellen am Querschnitt radial gestreckt, nach innen und seitlich stärker verdickt (R=8, T=6). Spiroiden 40 bis 50. Stärkekörnchen 6 bis 8. Aussenrinde dreireihig; Zellen stark nach aussen verdickt.

5. *Sarsaparilla brasiliana* (Jos.-Ak.). Graubraun, 4 bis 5 M.M. dick, mager, längsfurchig und mit Wurzelfasern besetzt. Rinde röthlich, markig. Mark weiss, frei. Holz gelbbraun. Rinde am Querschnitt so breit als das Holz und das Mark dreimal breiter als dieses (R:H:M=1:1:3). Kernscheide orange, Zellen radial gestreckt am Querschnitt, wenig verdickt, nach innen stärker (R=7, T=5). Spiroiden 30. Aussenrinde dreireihig, Zellen nicht stark verdickt. — Ist vielleicht die Angostura-Sarsaparilla von Berg)Waarenkunde; Edit. 4 S. 34).

6. *Costa-Rica-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Graubraun oder hell rothbraun, tief gefurcht, zähe. Rinde zusammengefallen, markig, fleischfarbig oder blass bräunlichroth. Holz gelb. Mark weiss. Rinde am Querschnitt doppelt so breit als das Holz, etwas schmaler als das Mark (R:H:M=2:1:3). Kernscheide orange, Zellen radial gestreckt am Querschnitt (R=6, T=4), seitlich und nach innen merklich stärker verdickt. Spiroiden 40. Holzzellen weitmündig. Stärkekörnchen 5 bis 6. — Mit dieser Probe stimmt eine unter der Bezeichnung

Sarsaparilla aus Venezuela auf dem Oesterreichischen Markte in letzter Zeit erschienene Sorte überein. Dieselbe stellt noch mit dem Knollstock versehene, nach der einen Seite desselben umgeschlagene und mit Wurzelzasern besetzte, magere, 3 bis 4 M.M. dicke Nebenwurzeln dar. Ihre Oberfläche ist tief gefurcht, hell röthlichbraun oder hell graubraun, die Rinde markig, blass fleischroth, 3 bis 4 Mal breiter als der citronengelbe, nicht grob porige Holzring, welcher ein weisses, mehliges und etwa 3 Mal breiteres Mark umgibt. Die Aussenrinde besteht aus 3 bis 4 Reihen ungleich stärker nach aussen verdickter blassgelber Zellen, von denen zahlreiche eine rothbraune, harzartige Masse als Inhalt führen. Die Kernscheide ist einfach, ihre Zellen am Querschnitt radial gestreckt, im Ganzen nicht stark, auffallend stärker jedoch nach einwärts verdickt.

Durch den Bau der Kernscheide unterscheidet sich diese Sorte von den bekannten aus Venezuela abstammenden, im Stromgebiete des Orinoko gesammelten Sarsaparillasorten (Caraccas- und Angostura-Sarsaparilla).

7. *Honduras-Sarsaparilla* (A. Jos.-Ak.) Etwa 8 M.M. dick, dottergelb, gefurcht. Rinde hornartig, chocoladebraun, spröde, am Querschnitt 4 Mal breiter als das Holz, etwa so breit als das Mark (R:H:M=4:1:3). Holz gelblich. Mark mit Spiroiden bis ins Centrum. Kernscheidezellen am Querschnitt radial gestreckt (R=6, T=5), seitlich und einwärts wenig stärker verdickt. Spiroiden 56. Formlose Stärke in der Rinde und zum Theil auch im Mark. — Ist die „Sarsaparilla de St. Thomas" von Berg (Waarenkunde S. 35).

B. *Typus der Vera-Cruz-Sarsaparilla:* Zellen der Kernscheide seitlich und besonders nach innen zu auffallend stärker verdickt als nach aussen. Dazu gehören:

1. *Guajaquil-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Mager, matt graubraun, gefurcht, behaart. Rinde markig, bräunlich. Holz gelblich. Mark weiss, frei. Rinde am Querschnitt so breit als das Holz. Mark vier Mal breiter (R:H:M=1:1:4). Kernscheidezellen (R=5, T=4). Spiroiden 30 bis 35. — Gehört zur Vera-Cruz-Sarsaparilla.

2. *Vera-Cruz-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Sehr mager, grobrunzlich, graubraun und glatt. Rinde zusammengefallen, hornartig, dunkelbraun. Holz gelblich. Mark schmutzig weiss mit einzelnen Spiroiden. Rinde fast so breit oder etwas breiter als das Holz und Mark doppelt so breit als dieses (R:H:M=1 bis 1½:1:2). Kernscheide orange, Zellen R=6, T=4. Spiroiden 40. Holzzellen stark verdickt. Aussenrinde 4- bis 5reihig, Zellen der äussersten Reihe stark nach aussen verdickt. Formlose Stärke in der Rinde.

3. *Guatemala-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Sehr mager, grau rothbraun, gefurcht, behaart. Rinde hornartig. Holz grob porös. Mark weisslich mit Spiroiden. Rinde am Querschnitt so breit als das Holz und Mark (R:H:M=1:1:1). Kernscheidezellen orange, R=7, T=5. Spiroiden 40 bis 50. — Gehört zur Vera-Cruz-Sarsaparilla

4. *Tampico-Sarsaparilla* (II. Jos.-Ak.). Mager, tief gefurcht und runzlich, fast strohgelb und mit erdigem Ueberzug, behaart, etwa 5 M.M. dick. Rinde hornartig, röthlich braun. Holz gelblich und grob porös. Mark schmutzig weiss mit Spiroiden bis in die Mitte. Rinde am Querschnitt so breit als das Holz, halb so breit als das Mark (R:H:M=1:1:2). Kernscheide orange, ihre Zellen R=6 und T=4 bis 5. Spiroiden 40, zum Theil mit orangerothem Harz gefüllt. Aussenrinde vierreihig. Geformte Stärke fehlt, dafür in den Parenchymzellen einen in Wasser löslichen Inhalt.

5. *Tampico-Sarsaparilla.* Mager, tief gefurcht, blass gelbbraun, mit grauem Thon-Ueberzug, etwa 5—6 M.M. dick. Rinde hornartig, röthlich braun. Holz gelblich und grob porös. Rinde am Querschnitt doppelt so breit als das Holz, etwa so breit als das Mark (R:H:M=2:1:2). Kernscheidezellen R=6 bis 7, T=5. Spiroiden 40 bis 50.

6. *Vera-Cruz-Sarsaparilla* No. 2. Mager, tief runzlich, grau-hellgelb-braun, mit anhaftender Erde. Rinde hornartig, röthlich. Holz gelblich und grob porös. Mark weiss mit zerstreuten Spiroiden. Rinde am Querschnitt etwa so breit als das Mark, doppelt breiter als das Holz (R:H:M=2:1:2). Kernscheidezellen R=6, T=4. Spiroiden 30 bis 35. Holzzellen sehr dickwandig. Geformte Stärke in der Rinde. — Ist Tampico-Sarsaparilla.

7. *Caraccas-Sarsaparilla* (Jos.-Ak.). Glatt, orangegelb, voll und mehlig. Rinde und Mark weiss, letzteres mit zerstreuten Spiroiden. Holz röthlich gelb. Rinde am Querschnitt dreimal breiter als das Holz und das Mark (R:H:M=3:1:1 bis 1½). Kernscheidezellen R=7, T=5. Spiroiden 40 bis 45. Aussenrinde dreireihig, Zellen sehr stark nach aussen verdickt. Stärkekörnchen 6. — Ist die rothe oder Jamaika-Sarsaparilla von Berg (Atlas t. III f. und t. IV No. 17).

8. *Sarsaparilla rubra de Jamaika* (Ap.-Ver.). Hell bräunlich- oder orangeroth, längsriefig, voll und mehlig, etwa 6 M.M. dick. Rinde und Mark weiss, Holz blass gelblich. Rinde am Querschnitt 3 bis 4 Mal breiter als das Holz und dieses halb so breit als das Mark (R:H:M=3 bis 4:1:2). Kernscheide orange, Zellen R=6, T=4. Holzzellen sehr dickwandig. Spiroiden 30 bis 40, zerstreut auch im Marke. Stärkekörnchen 6 bis 8. — Ist die Sarsaparilla rubra de Jamaika von Berg.

9. *Caraccas-Sarsaparilla* (Ap.-Ver.). Graubraun, reich an Wurzelfasern, rein, tief gefurcht. Rinde hornartig, rothbraun. Holz gelblich. Mark weiss und frei. Rinde, Holz und Mark am Querschnitt fast gleich breit (R:H:M=1 bis 1½:1:1 bis 1½). Kernscheide orange, Zellen R=6 bis 7, T=5. Spiroiden 40. Aussenrinde dreireihig mit stark verdickten Zellen. Stärke formlos und nur im Marke zum Theil geformt. — Ist keine Caraccas-Sarsaparilla.

Asparagus communis. Aus den bekanntlich schön rothen Spargelfrüchten hat Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIII, 65) den rothen Farbstoff darzustellen gesucht, auch erhalten und *Spargaurin* genannt. Die Früchte enthalten sehr viel Traubenzucker, so dass man sie nach dem Zerquetschen gähren lassen und dann Weingeist davon abdestilliren kann, ohne dass der Farbstoff dabei zerstört wird. Aus einem solchen gegohrenen und dann nahe bis zum Verschimmeln gestandenen Brei von den Früchten wurde das Spargaurin auf die Weise erhalten, dass er ihn zuerst mit Wasser extrahirte, den rothen Rückstand darauf mit Alkohol behandelte und von dem erzeugten prächtig rothen Auszuge den Alkohol wieder abdestillirte, wobei er ein dickes hellrothes Liquidum zurückliess, worin mittelst eines Mikroscops zahlreiche Kügelchen von Chenopodin (Jahresb. für 1867 S. 18 und 130) zu bemerken waren. Dieses extractartige Liquidum wurde mit Wasser übergossen, mehrere Tage ruhig gestellt, wobei es einen sehr angenehmen Geruch nach Zimmetsäure entwickelte, dann wieder-

holt mit Wasser ausgewaschen und dann mit Aether behandelt, welcher nun das Spargaurin daraus aufnahm und beim Verdunsten rein zurückliess.

Das Spargaurin bleibt beim Verdunsten des Aethers in Gestalt von dunkelrothen Tropfen zurück, die aber allmälig, besonders mit Wasser übergossen in gelbrothe Blätter übergehen. Es lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen fast völlig unverändert verflüchtigen und riecht dabei angenehm aromatisch. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether; aus der Lösung in Alkohol, deren rothe Farbe sich durch Kalilauge und Ammoniakliquor nicht verändert, wird es in rothen Flocken gefällt. Die Lösung in Alkohol wird ferner durch wenig Schwefelsäure nicht verändert, aber durch viel Schwefelsäure olivengrün gefärbt. Mit den Salzen von Thonerde und Bleioxyd erzeugt er gelbe Niederschläge. Reinsch will die Untersuchung desselben fortsetzen und weitere Ergebnisse darüber mittheilen.

Palmae. Palmen.

Sagus Rumphii. Ueber die Bereitung des *Sago* gibt Schäfer (Polyt. Centralblatt 1870 S. 718) Folgendes an:

Die gewöhnliche Zubereitung des Sago geschieht auf die Weise, dass man die ausgeschiedene Stärke noch feucht mittelst eines Bürstenwerks durch ein Sieb mit 1/8 Zoll grossen Löchern reibt, die dadurch erzielten kleinen Partien in ein pro Minute 25 Touren machendes Rollfass bringt, worin sich dieselben abrunden, und die abgerundeten Körner nun in Blechkästen mit handbreitem Rande in einem Trockenofen bei +87 bis 100° einem Dampfstrom aussetzt, bis sich aus der Stärke die eigenthümliche Sagosubstanz erzeugt und die Körner ihre bekannte Glasur erreicht haben.

Wegen eines beträchtlichen Verlusts hat Schäfer das folgende bessere französische Verfahren in eine grössere Fabrik (in Prag?) eingeführt:

Die feuchte Stärke wird in einem oscillirenden cylindrischen Gefässe mit gelochtem Siebboden mittelst einer einfachen Vorrichtung gepresst, so dass sie durch die Löcher des Siebbodens in Form von Nudeln hervorkommt; nahe unter jenem Siebboden ist ein zweiter durchlöcherter Siebboden befestigt, worüber das cylindrische Fass mit seinem Siebboden in eine angemessene drehende Bewegung gebracht wird, so dass die aus den Löchern des letzteren hervorkommenden nudelartigen Streifen durch die Ränder der Löcher des unteren Siebbodens zu kurzen eckigen Enden abgeschnitten werden, diese dann durch die Löcher fallen und zwar auf ein Tuch ohne Ende, auf dem sie dann in einer geeigneten Heizvorrichtung schon etwas vorgetrocknet werden. Dann bringt man sie in ein Rollfass, welches in 1 Minute 30 Touren macht, worin sie sich an einander reibend sehr gut abrunden. Der Trockenofen und die Blechkästen sind hier durch eine Trommel ersetzt, durch deren hohle Achse man heissen Wasserdampf so

durchströmen lässt, dass die Temperatur im Innern der Trommel bei +75° unterhalten wird. Diese Erhitzung darf nicht in anderer Art durch Feuer bewirkt werden. Während dieser Erhitzung wird die Trommel zweckmässig rotiren gelassen, damit sich die Sagokörner wenden und mischen. Das Sortiren der so erzielten Sagokörner geschieht mittelst Cylindersiebe.

Orchideae. Orchideen.

Cystopodium S. Cymbidium Andersonii ist nach Planchon (Buchn. N. Repert. XIX S. 118 und 179) die Orchidee, deren Stengel die Drogue betreffen, welche Ferreira da Silva in Fernambuco an die Pariser therapeutische Gesellschaft als ein Mittel gesandt hat, woraus man dort einen schleimigen Syrup bereitet und gegen Brustübel anwendet.

Das in Paris angekommene Stengelstück ist etwa 35 Centimeter lang und 3 bis 4 Centimeter im Durchmesser, und hat allerdings einige Aehnlichkeit mit einem Stück Zuckerrohr. Die Epidermis ist dünn, mehr krautartig als holzig, und sie bedeckt eine Masse von Längsfaserbündeln, die mit einem so dicken Schleim umgeben sind, dass 1 Theil der zerstossenen Stengel 10 Theilen Wasser die Consistenz eines Syrups ertheilen kann. Der Geschmack ist fade und nur wenig ekelhaft. Die Stengel verlieren beim Trocknen 85 Procent an Gewicht. Der erwähnte Schleim soll auch gut leimen und in Brasilien zu Schusterpappe und zum Anleimen von Schuhsohlen benutzt werden.

Mit dieser Drogue zugleich hat Ferreira da Silva auch einen, zur Conservirung mit Alkohol versetzten Milchsaft der grünen Früchte von einer dort

Javarcatio genannten Cucurbitacee eingesandt, den man in Brasilien gegen Chlorose, Anämie etc. erfolgreich anwendet, aber darüber noch nichts weiteres Pharmacognostisches mitgetheilt.

Scitamineae. Scitamineen.

Maranta arundinacea. Im Jahresberichte für 1868 S. 46 habe ich nach Wimmel über eine neue Sorte von Arrow-Root referirt und dieselbe

Brasilianische Marantastärke genannt, um sie nicht mit dem brasilianischen Arrow-Root von Manihot utilissima zu verwechseln. Aus einer Mittheilung von C. am Ende an Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCIV, 168) erfahren wir nun, dass die Fabrication von B. v. Frankenberg in den brasilianischen Colonien „Donna Franzisca und Blumenau“ betrieben wird, das Product aber noch nicht die Aufnahme gefunden hat, welche man nach der Beurtheilung von Wimmel hätte erwarten sollen, und soll z. B. eine in Liverpool eingeführte Quantität mit dem Bemerken zurückgewiesen seyn, dass sie kein echtes Arrow-Root wäre, welches Urtheil einerseits C. am Ende für ungerechtfertigt erklärt, weil das

Product doch sorgfältig von der wahren Maranta arundinacea gewonnen würde, und anderseits sehr bedauert, da jene Colonien in Gegenden belegen wären, wo Caffee, Baumwolle, Zucker etc. nicht mehr gedeihen und den dort angesiedelten deutschen Colonisten im Wesentlichen nur der Anbau von Mais, Taback und der Maranta übrig bleibe. In der Ueberzeugung, dass das Product derselben doch wirklich echt und schön zubereitet sey, und in der Meinung, dass jenes Urtheil der Liverpooler Kaufleute nur gefällt würde, um die Marantastärke englischer Colonien vor Concurrenz zu bewahren, sucht nun C. am Ende den ganz unbegründeten und Bestürzung unter den Colonisten hervorgerufenen Misscredit ihres Products dadurch zu beseitigen, dass er eine Portion davon an Prof. Ludwig mit dem Ersuchen sandte, dieselbe zu prüfen und nach Befund zu empfehlen, und äussert sich derselbe (am angef. O. S. 169) darüber wie folgt:

Die brasilianische Marantastärke ist ungemein rein, blüthenweiss und zeigt sich unter einem Mikroscop als wahre Stärke von der Maranta arundinacea ohne jede fremde Beimengung, wobei Ludwig die Stärke, welche in der Jenaer Sammlung als von Schleiden festgestellte Marantastärke vorliegt, und die Beschreibung, welche die Pharmacopoea Germaniae davon gibt, zur Vergleichung benutzte. Die Stärke zeigte beim Trocknen bei +100 bis 120° einen Wassergehalt von 15 Proc. Wasser, beim Verbrennen keine merkliche Menge von Asche, und gab mit Wasser bei +70° einen homogenen und farblosen Kleister, der noch heiss mit Salzsäure vermischt wasserklar und geruchlos blieb, und nach einigem Kochen die Reactionen auf Traubenzucker gab.

Hiernach erklärt Ludwig die brasilianische Marantastärke für eine ausgezeichnete Sorte von Arrow-Root. Nach C. am Ende kommt dieselbe billiger in den Handel, als alle anderen Sorten.

Curcuma longa. Im Jahresberichte für 1868 S. 47 habe ich über die Resultate referirt, zu welchen Daube und Suida bei ihren Versuchen der Isolirung und Characterisirung des *Curcumol* genannten flüchtigen Oels und des *Curcumin* genannten Farbestoffs in der Curcumawurzel gekommen waren. Daube (Journal für practische Chemie N. F. II, 86—98) hat nun seine Versuche über das

Curcumin fortgesetzt und ist es nun gelungen, dasselbe nicht allein völlig rein und krystallisirt zu erzielen, sondern auch zeitgemäss zu characterisiren.

Für die *Bereitung* wird die zerkleinerte Curcumawurzel durch Dampfdestillation bis zur Erschöpfung von Curcumol befreit, die rückständige Wurzelmasse noch wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann getrocknet. Als nun Daube, wie das vorige Mal, das trockne Pulver mit 90procentigem Alkohol extrahirte und die vermischten und filtrirten Auszüge destillirend verdunstete, bekam er wie früher eine braunrothe, glänzende und auf dem Bruch muschelige Harzmasse, welche beim Erhitzen schmolz und bei +120°

etwa 8 Proc. eines gelben, schweren und storaxartig riechenden Oels abdestilliren liess (ob dieses Oel, wie wahrscheinlich, von der Wurzelmasse noch hartnäckig zurückgehaltenes Curcumol oder ein anderes Oel ist, hat Daube nicht angegeben), und welche ausser diesem Oel und dem Curcumin noch zwei Harze einschliesst, welche letzteren weder durch Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, ätzende und kohlensaure Alkalien etc., noch durch unzählige fractionirte Fällungen einer Lösung davon in Alhohol mit Wasser oder wie das vorige Mal mit essigsaurem Bleioxyd von dem Curcumin völlig entfernt werden konnten. Endlich fand Daube in einem zwischen +80 bis 90° siedenden Benzol ein geeignetes Scheidungsmittel, indem dasselbe nur das Curcumin auflöste und die zurückgebliebenen beiden Harze dann durch Aether weiter getrennt werden konnten. Aber auch diese Scheidung hatte ihre grossen Schwierigkeiten, indem 2000 Theile siedendes Benzol nur 1 Theil Curcumin auflösen, so dass zahlreiche und eine Zeit von mehreren Monaten in Anspruch nehmende Abkochungen mit grossen Mengen Benzol erforderlich waren, um aus 100 Grammen der harzigen Masse 80 Grammen Curcumin auszuziehen, zumal dieselbe bei der siedenden Behandlung mit Benzol immer schmolz und dadurch der ausziehenden Kraft desselben vielen Widerstand leistete.

Als Daube hierbei in dem Benzol ein geeignetes Ausziehmittel erkannt hatte, versuchte er das durch Destillation von Curcumol befreite, dann mit Wasser wiederholt ausgekochte und nun getrocknete Curcumawurzelpulver direct viele Male mit reichlichen Mengen von Benzol siedend auszuziehen, und zwar mit besonderem Erfolge, weil dem Benzol in dem Pulver mehr Berührungspunkte zu dem aufzulösenden Curcumin gewährt werden und weil darin ein Zusammensintern desselben mit den Harzen nicht so hinderlich werden kann. Es war nun aber erforderlich, die ersten Abkochungen zu beseitigen, weil sie etwas von anderen klebrigen Stoffen aufgelöst enthielten. Aus allen folgenden siedend abfiltrirten Abkochungen schied sich dann das Curcumin beim Erkalten in orangerothen Krusten ab und, um diese nun völlig rein und regelmässig krystallisirt zu erhalten, werden sie zwischen Löschpapier ausgepresst, dann in kaltem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig so ausgefällt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirend bleibt, der entstandene feurig ziegelrothe Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Wird hierauf das Gemisch von Curcumin und Schwefelblei abfiltrirt, mit Alkohol gekocht, die Lösung abfiltrirt und langsam verdunsten gelassen, so schiesst daraus das nun reine Curcumin in Krystallen an.

Das reine Curcumin bildet prismatische Krystalle, an denen man die Flächen eines Prismas von circa 100° stumpfen Winkeln wahrnimmt, und dessen spitze Ecken durch die Flächen eines steilen Brachydoma abgestumpft sind. Die Krystalle besitzen einen schwach

vanilleartigen Geruch, scharf ausgebildete Kanten, spiegelglatte und perlmutter- bis diamant-glänzende Flächen und sind meist zu Büscheln vereinigt. Bei durchfallendem Lichte erscheinen sie tief wein- bis bernstein-gelb, aber bei auffallendem Lichte orangegelb, und unter einem Mikroscop bei auffallendem Lichte nimmt man auch einen schön blauen Lichtschein wahr. Bei +165° fangen die Krystalle an zu schmelzen, und in höherer Temperatur werden sie zerstört.

Das Curcumin löst sich in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser nur spurweise, dagegen leicht in Alkohol und Wasser scheidet es daraus als schwefelgelbes Pulver wieder ab. Von Aether wird es reichlich, aber weniger wie von Alkohol aufgelöst, und mit Aether kann man das Curcumin aus seiner gelben Lösung in Essigsäure ausziehen. Siedender Schwefelkohlenstoff löst nur wenig davon auf, und zur Lösung von 1 Theil Curcumin sind 2000 Theile siedenden Benzols erforderlich. Concentrirte Schwefelsäure löst Curcumin verändert mit rother Farbe auf, und Wasser scheidet aus der Lösung gelbe Flocken ab. Salzsäure löst nur wenig mit carmoisinrother Farbe auf. Ammoniakliquor, Natronlauge, so wie Lösungen von kohlensaurem Kali und Ammoniak lösen Curcumin mit lebhaft braunrother Farbe auf, Säuren schlagen es daraus wieder nieder und Barytwasser und Kalkwasser erzeugen darin rothbraune Fällungen. Die Lösung des Curcumins in Alkohol gibt mit einer Lösung von Bleizucker einen feurig rothen Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst. Eine Verbindung des Curcumins mit Zinkoxyd ist braunroth, mit Zinnoxydul gelblichroth, mit Kupferoxyd schmutzigbraun und mit Thonerde lebhaft kirschroth. Durch Salpetersäure wird Curcumin oxydirt mit Bildung von Oxalsäure, und durch nascirenden Wasserstoff wird es entfärbt.

Das reine Curcumin wurde bei 3 neuen Elementar-Analysen nach der Formel $C^{20}H^{20}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden.

Schliesslich bespricht Daube noch die braunrothe Farbe, welche das Curcumin durch Alkalien annimmt und welche durch Säuren wieder in Gelb zurückgeht, worauf sich die bekannte Anwendung von Curcumapapier als Reactionsmittel auf Alkalien gründet. Mit dem reinen Curcumin gefärbte Streifen von kalkfreiem Papier erfahren jene rothbraune Färbungen, wie leicht zu ermässigen, viel reiner, schöner und mit einem Stich ins Violette und, während die durch ätzendes und kohlensaures Ammoniak, so wie durch Kalkwasser und phosphorsaure Alkalien bewirkte Färbung an der Luft langsam verschwindet, ist sie bei kohlensaurem und ätzendem Kali bleibend.

Bei der braunrothen Färbung des Curcumins durch Alkalien scheint dasselbe unverändert zu bleiben, aber dagegen ist die bekannte Reaction der Borsäure auf dasselbe nicht allein ganz anders beschaffen, sondern schon dadurch wesentlich verschieden, dass das Curcumin dabei, wie schon Schlumberger (Jahresb. für 1866 S. 39) so schön gezeigt hat, chemisch verändert und in das sogenannte *Rosocyanin* verwandelt wird. Befeuchtet man mit

reinem Curcumin gefärbtes Papier mit einer Lösung von Borsäure, so erfolgt noch keine Reaction, sondern erst beim Trocknen, und dann ist die Färbung lebhaft und rein orangeroth. Hat man Curcumapapier vorher schwach angesäuert mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so wird die Färbung durch Borsäure beim Trocknen dunkler, aber dies rührt nicht davon her, wie Leube (Jahresb. für 1860 S. 105) angibt, dass jene Mineralsäuren eben so wie Borsäure auf das Curcumin reagiren, sondern davon, dass sie auf dem Curcumapapier beim Eintrocknen eine schwärzliche Färbung hervorbringen. Das Weitere hierüber habe ich schon nach Schlumberger referirt.

Da die Borsäure überhaupt so wenige characteristische Reactionen gibt, so hält es Daube nicht für unwichtig, die Reaction derselben vergleichend mit der durch Alkalien auf mit reinem Curcumin gefärbtes Papier vor sich zu haben, dasselbe wird nämlich durch

Alkalien:	Borsäure:
1. braunroth und beim Trocknen violett.	1. orangeroth, aber erst beim Trocknen hervortretend.
2. durch verdünnte Säuren verschwindet die Färbung indem das ursprüngliche Gelb wiederkehrt.	2. durch verdünnte Säuren bleibende Färbung, nur dunkler werdend.
3. verdünnte Alkalien färben dann wieder braunroth.	3. verdünnte Alkalien verändern die orangerothe Färbung in Blau.

Der rothe Körper, welchen Streck (Jahresb. für 1861 S. 21) aus einer mit Salzsäure und Curcumatinctur versetzten Lösung von Borax über Nacht abgeschieden bekam, scheint nur das Rosocyanin gewesen zu sein (vergl. ferner die Beobachtungen von Schönn weiter unten im Art. „Acidum boracicum").

Die Angaben von Schlumberger über das *Rosocyanin* und das *Pseudocurcumin* fand Daube alle richtig, und er beabsichtigt nun weitere Versuche anzustellen, um die Entstehung beider Körper aus dem Curcumin wissenschaftlich weiter aufzuklären, wie solches Schlumberger noch nicht möglich war.

Ueber das Curcumin haben auch Iwanof-Gajewsky (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin III, 624) und Kachler (das. S. 713) Untersuchungen unternommen.

Iwanof-Gajewsky hat diesen Farbstoff rein dargestellt und in gelben Krystallen erhalten, welche bei +172° schmolzen und bei der Elementar-Analyse Zahlenwerthe ergaben, nach denen die Formel $C^8H^8O^2$ der einfachste Ausdruck ihrer Zusammensetzung sein würde, welche Formel aber wahrscheinlich verdoppelt oder noch mehr vervielfacht werden muss.

Kachler nahm die Untersuchung in der Vermuthung vor, dass das Curcumin vielleicht nur Chrysophansäure $=C^{28}H^{20}O^8$ sein könnte. Diese Vermuthung fand er nun zwar nicht bestätigt, indem das Curcumin sehr krystallisationsfähig ist und auch ihm bei

der Analyse mit der Formel $C^8H^8O^2$ wohl übereinstimmende Resultate gab, welche Formel also von der von Daube sehr abweicht. Wiewohl das Curcumin nun schon hierdurch wesentlich von der Chrysophansäure verschieden ist, so glaubt Kachler doch, dass beide Körper in einem gewissen Zusammenhange ständen, weil er aus dem Curcumin beim Erhitzen mit Zinkstaub eine geringe Menge von kleinen Krystallen bekam, welche er nach ihrer Form unter einem Mikroscop für Anthracen zu halten geneigt ist. Kachler hat auch das Curcumin in Kalilauge aufgelöst, die Lösung mit Natriumamalgam gekocht und dadurch verschiedene Verwandlungsproducte erhalten, in Betreff welcher ich hier auf die Abhandlung verweise, zumal die Untersuchung darüber noch nicht zu klaren Resultaten geführt hat, und er damit die Untersuchung über das Curcumin abbrach, als er Kunde von den Versuchen bekam, welche Daube und Gajewsky mitgetheilt haben.

Kachler sowohl als auch Gajewsky haben jedoch auch das ätherische Oel, das Curcumol (Jahresb. für 1868 S. 47) aus der Curcumawurzel dargestellt. Der erstere bekam davon 8 Procent. Dasselbe war dunkel gelbroth, dickflüssig und wies bei der Elementar-Analyse einen Gehalt von 79,8 Proc. Kohlenstoff und 9,6 Proc. Wasserstoff aus. Gajewsky fand den Siedepunkt des Oels bei +240 und dann bis auf +260° steigend, und in demselben bei einer Elementar-Analyse dem Gehalt an Kohlenstoff = 80,2 und den an Wasserstoff = 10,0 Procent. Formeln haben beide Chemiker hiernach für das entschieden Sauerstoff-haltige Oel nicht berechnet, aber die analytischen Resultate stimmen mit denen von Daube und Suida im Jahresberichte für 1868 mitgetheilten so gut wie völlig überein.

Piperaceae. Piperaceen.

Cubeba officinalis. Auf Veranlassung einer von der Hagen-Bucholz'schen Stiftung gestellten Preisfrage hat Schmidt (Arch. der Pharmacie CXCI, 1—49) die *Cubeben* einer gründlichen und umfassenden chemischen Untersuchung unterworfen und dafür auch den ausgesetzten Preis gewonnen. In Folge der von ihm erzielten Resultate hält er sich für berechtigt, nicht allein die von seinen früheren Vorgängern Vauquelin, Trommsdorff und Monheim für veraltet, sondern auch die von Bernatzik (Jahresb. für 1865 S. 15), als aus einer zu flüchtigen und oberflächlichen Behandlungsweise hervorgegangen, für mangelhaft und theilweise für ganz falsch zu erklären. In der erwähnten Art bearbeitete er a) 10 Pfund *frische* und kaum ein Jahr alte Cubeben; b) 6 Pfund vier bis fünf Jahr *alte* Cubeben; c) 10 Pfund Cubebenstiele und d) etwa 1 Pfund des bekanntlich im ätherischen Cubebenextract sich erzeugenden Absatzes, und die in den 3 ersteren lufttrocken angewandten Materialien gefundenen und nach Procenten bestimmten Bestandtheile, verglichen mit denen von Bernatzik, ergeben sich aus der folgenden Uebersicht, worin (a) die *frischen* und (b) die

alten Cubeben, (c) die Cubebenstiele und (d) die beschränkteren Resultate von Bernatzik betreffen:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Aetherisches Oel . . .	14,215	13,041	1,769	9,457
Farbstoff	6,940	6,096	7,777	
Schleimiges Gummi . .	8,187	8,024	7,609	
Extractivstoffe	4,240	4,860	6,800	
Eiweiss	2,714	2,533	—	
Stärke	1,782	1,818	—	
Fettes Oel	1,175	1,096	0,364	0,924
Cubebin	2,484	2,576	0,357	0,404
Saures Harz (Cubebensäure)	0,960	1,106	0,226	3,458
Indifferentes Harz . . .	2,558	2,968	2,789	3,515
Fettsubstanz	0,511	0,408	—	
Phosphorsauren Kalk .	0,037	0,084	0,031	
Oxalsauren Kalk . . .	0,403	0,362	0,750	
Aepfelsauren Kalk . .	0,019	0,027	0,004	
Aepfelsaure Talkerde .	0,481	0,422	0,011	
Hygroscopisches Wasser	4,750	3,100	3,350	
Cellulose etc.	43,066	46,140	65,066...	61,600
Verlust	5,478	5,339	3,097	12,294
	100	100	100	
In Wasser lösliche Stoffe	20,234	19,756	23,235...	8,100
				100.

Diese in Wasser löslichen Stoffe betreffen summarisch den Farbstoff, das schleimige Gummi, die Extractivstoffe, das Eiweiss und die Stärke, wie sie die vorstehende Uebersicht einzeln repräsentirt.

Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, konnte Schmidt den lange bekannten und auch von Bernatzik quantitativ bestimmten *Cubebencampher* nicht aus dem Oel der frischen, sondern nur aus dem der alten Cubeben durch starke Abkühlung ausgeschieden erhalten.

Das *ätherische Oel* wurde mit einer sorgfältigen und so oft cohobirend wiederholten Destillation mit Wasser gewonnen, bis das von dem Oel getrennte und wieder zurückgegossene Wasser beim Wiederabdestilliren kein Oel mehr mitführte, und es waren 9 solcher Cohobirungen erforderlich, ehe der Cubeben-Rückstand an Oel völlig erschöpft erschien und geruchlos geworden war. Das von dem Oel sorgfältig abgeschiedene Wasser enthielt in 12820 Gewichtstheilen nur 1 Gewichtstheil Oel aufgelöst, welches durch Kochsalz und Aether in bekannter Art daraus abgeschieden und der Hauptmenge desselben zugefügt wurde. — Die Menge des so aus den 3 Materialien erhaltenen Oels weist die vorstehende Tabelle aus.

Das Oel aus den *frischen* Cubeben zeigte in den nach einander folgenden Portionen bei +15° ein von 0,915 bis 0,938 zunehmendes specifisches Gewicht und die 14,215 Procent desselben

liessen sich durch fractionirte Destillationen in 8,12 Proc. eines Oels von +220° Siedepunkt und 0,915 spec. Gewicht, und in 6,095 Proc. eines Oels von +250° Siedepunkt und 0,937 specif. Gewicht theilen. Aber darum zeigten beide Oele doch eine gleiche mit der Formel $C^{30}H^{48}$ ausdrückbare Zusammensetzung. Aus beiden Oelen konnte in keiner Weise der krystallisirbare Cubebencampher abgeschieden erhalten werden, wohl aber, wie nachher folgt, aus dem Oel von alten Cubeben. Das bei der Darstellung aus den Cubeben zuerst übergehende Oel war wasserdünn und farblos, roch angenehm aromatisch nach Cubeben und schmeckte brennend campherartig und erwärmend, aber nicht bitter; die folgenden Oelportionen erschienen blass grünlich, fast wie Mandelöl dickflüssig, schmeckten kratzend und rochen mehr fettig und harzartig, und die letzten Portionen waren blassgelb und noch etwas dickflüssiger.

Beide daraus erhaltenen Oele, sowohl das von 0,915 als auch 0,937 spec. Gewicht, reagiren völlig neutral, brechen das Licht stark, lenken den polarisirten Lichtstrahl um etwa 40° nach Links ab, lösen sich in Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Chloroform, fetten und flüchtigen Oelen nach allen Verhältnissen leicht, dagegen erst in 27 Theilen gewöhnlichem und 18 Theilen absolutem Alkohol auf. 1 Pfund Wasser löst nur 0,039 Gramm Oel auf. An der Luft werden beide Oele langsam bräunlich, verdickt und verharzt. Beide lösen wenig *Jod* mit violetter, dann grünlicher und zuletzt bräunlicher Farbe ohne Erhitzung und Dampfentwickelung auf, verpuffen aber mit grössen Mengen von Jod sehr lebhaft unter Erhitzung und reichlicher Entwickelung von rothen Joddämpfen, und beim Erwärmen färbt sich die Mischung blaugrün, dann rein blau und zuletzt schön violett. Concentrirte *Schwefelsäure* färbt die Oele grünlich gelb, dann orange, braunroth, beim gelinden Erwärmen carmoisinroth etc., und beim stärkeren Erhitzen tritt Verkohlung ein. *Salpetersäure* von 1,35 spec. Gew. wirkt heftig darauf ein und verwandelt sie in ein gelbbraunes, in Kalilauge partiell mit schön santalrother Farbe lösliches Harz. Rauchende Salpetersäure wirkt eben so, aber noch viel heftiger. Von *Königswasser* werden sie gelbgrün und dann braunroth gefärbt und in ein dunkelbraunes Harz verwandelt. Rauchende *Salzsäure* bewirkt erst beim Erwärmen eine bräunliche und zuletzt rothbraune Färbung.

Beide Oele absorbiren viel *Salzsäuregas* mit nicht unbedeutender Erhitzung und mit bräunlicher, zuletzt schön violetter Färbung, und verwandeln sich, wenn man das Salzsäuregas unter guter Abkühlung 2½ Stunde lang einströmen und absorbiren lässt, in eine violette und salbenförmige Masse, worin man zahlreiche kleine Krystalle erkennt, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren feine, weisse, geruch- und geschmacklose Nadeln waren, die bei der Analyse nach der Formel $C^{30}H^{48}+2HGl$ zusammengesetzt gefunden wurden. Das davon abgepresste violette Liquidum enthielt reichlich Salzsäuregas absorbirt, aber nicht chemisch gebunden, indem es dasselbe an der Luft langsam und beim Erwärmen ganz

wieder verlor, daher Schmidt darin eine neu erzeugte, viel Salzsäuregas absorbirende Modification des natürlichen Cubebenöls annimmt.

Das Oel aus den *Cubebenstielen* war blass grünlich, ziemlich dickflüssig und scheint mit dem Oel aus den frischen Cubeben von 0,937 specif. Gewicht identisch zu sein. Auch daraus liess sich kein Cubebencampher abscheiden.

Das Oel aus *alten* Cubeben zeigte sich dagegen als ganz eigenthümlich. Die zuerst davon übergehende Portion hatte 0,929 und die folgenden durch darin aufgelösten Cubebencampher 0,936 bis 0,937 specif. Gewicht. Durch starkes und anhaltendes Abkühlen konnte dieser Campher daraus auskrystallisirt werden. Das von diesem Campher freie Oel konnte durch fractionirte Rectificationen nicht in verschiedene Oele von ungleichem specif. Gewicht getheilt werden, war aber ebenfalls nach der Formel $C^{30}H^{48}$ zusammengesetzt, und daraus folgert Schmidt, dass es aus dem Oel der frischen Cubeben von 0,915 specif. Gewicht durch isomerische Veränderung beim Aufbewahren allmälig entstanden sei, zumal er das specif. Gewicht eines Cubebenöls, welches durch eine einmalige Destillation der Cubeben gewonnen und dann 14 Jahre lang in einer Apotheke in einem angefüllten und gut schliessenden Glase aufbewahrt worden war, ebenfalls = 0,929 fand, und dieses specif. Gewicht auch verschiedene Oelproben des Handels auswiesen, für den man das Oel auch nur durch zu wenig wiederholte Destillationen der Cubeben, somit vorzugsweise das specifisch leichtere Oel zu gewinnen pflegt.

Schmidt erklärt es für durchaus unglaubwürdig, dass die Cubeben, wie Bernatzik angibt, ein Oel von 0,949 specif. Gewicht enthalten, zumal früher andere Beobachter dasselbe auch nur 0,915 bis 0,939 gefunden haben.

Der *Cubebencampher*, welcher auch mal *Cubebin* genannt worden ist, konnte von Schmidt weder in den frischen Cubeben noch in dem daraus abdestillirten Oel aufgefunden werden, sondern er zeigte sich erst in den *alten* Cubeben und wurde aus dem davon abdestillirten Oel durch starke und anhaltende Abkühlung in Krystallen gewonnen, vorzugsweise aus den zuletzt übergehenden Oelportionen, und da er ihn nach der Formel $C^{30}H^{52}O^{2}$ zusammengesetzt fand, so erscheint er ihm als aus 1 Atom Cubebenöl durch chemische Verbindung mit 2 Atomen Wasser in den Cubeben bei deren Aufbewahren entstanden und daher ein *Cubebenölhydrat* $= C^{30}H^{48}+2HO$ zu sein. In dem Oel kann man diesen Campher durch ein blankes Stück Kalium erkennen, denn während dasselbe in dem Oel von frischen Cubeben unverändert bleibt, überzieht es sich in dem Oel der alten Cubeben rasch mit einer Schicht von Oxyd.

Die durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigten Krystalle des Cubebencamphers waren schön, farblos und durchsichtig, hatten eine rhombische Form, rochen und schmeckten nur schwach nach Cubeben, und der Geschmack war mehr campherartig und

kühlend, aber nicht, wie der des Oels, brennend aromatisch. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroleumäther, fetten und flüchtigen Oelen, und die Lösung in Alkohol rotirte, wie das Cubebenöl, nach Links. Sie schmolzen bei +65° zu einer klaren Flüssigkeit, welche bei +52° krystallinisch wieder erstarrte; und sublimirten bei +148° in weissen Nebeln, die sich krystallinisch verdichten. Mit Jod gaben sie in gelinder Wärme ein violettes, nachher dunkelbraun werdendes, dicköliges und beim Erkalten erstarrendes Liquidum. Concentrirte Schwefelsäure löste sie ohne Färbung auf, aber starke Salpetersäure verwandelte sie in ein bräunliches Harz.

In der bei der Destillation der Cubeben mit Wasser entstandenen und von der Cubebenmasse abgeklärten Abkochung wies Schmidt darauf das *schleimige Gummi*, *Eiweiss*, den braunen *Farbstoff*, die *Stärke*, die rothbraunen *Extractivstoffe* mit *Salzen* und ein wenig Harz nach, aber Zucker war darin nicht aufzufinden.

Aus der von der wässrigen Abkochung übrig gebliebenen Cubebenmasse zog 92procentiger Weingeist bei einer bis zur Erschöpfung 8 Mal nach einander wiederholten Digestion das *fette Oel*, das *Cubebin*, das *indifferente Harz*, das *saure Harz* (Cubebensäure) und einen, trotz der 9 Mal wiederholten Destillation der Cubeben, von den Harzen hartnäckig zurückgehalten Rest von dem flüchtigen Cubebenöl aus.

Die 8 mit einander vermischten Weingeist-Auszüge waren rothbraun ins Grüne spielend, schmeckten penetrant und anhaltend bitter und im Schlunde auch kratzend. Nachdem dann durch Destillation und schliessliches Weiterverdunsten in eine Schale auf dem Wasserbade der Alkohol vollständig daraus entfernt worden war, besass der Rückstand eine schmierig klebrige und harzige Beschaffenheit und eine braungrüne Farbe. Derselbe wurde mit kaltem Wasser gewaschen und dann längere Zeit ruhig stehen gelassen, wobei sich deutlich eine dunkelgrüne ölige Schicht in einer rothbraunen harzigen und festeren Schicht aussonderte. Das Waschwasser hatte nur ein wenig von dem bitter schmeckenden Harz mechanisch suspendirt aufgenommen. Jener braungrüne harzige Rückstand roch noch nach Cubebenöl und lieferte noch den vorhin erwähnten Rest desselben, als er bis zur Geruchlosigkeit wiederholt mit Wasser destillirend behandelt wurde. Als Schmidt ihn dann in der 3fachen Menge eines aus 5 Theilen 92procentigem Alkohol und 2 Theilen Wasser bereiteten Gemisches bei gelinder Wärme auflöste und die Lösung ruhig stellte, theilte sich dieselbe in dunkelgrünes Oel und in eine rothbraune Harzlösung, und nach dem Abgiessen der letzteren und 3maliges Behandeln des ersteren mit verdünntem Alkohol war der Rückstand völlig in das *grüne fette Oel* und in eine Lösung der *Harze* in Alkohol geschieden.

Die so erhaltene Lösung in Alkohol liess beim vollständigen Verdunsten desselben eine weiche, rothbraune und wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser fast geschmacklose Harzmasse zurück.

welche nun eine Mischung von Cubebin, indifferentem Harz und Cubebensäure war, zu deren Trennung dieselbe mehrere Male mit einer mit 4 Theilen Wasser verdünnten Kalilauge behandelt wurde, worin sich etwas mehr als die Hälfte davon auflöste; der ungelöste Rückstand war harzig, gelblichweiss, in heissem Alkohol löslich und wurde die Lösung darin der freiwilligen Verdunstung überlassen, so schied sich daraus allmälig das Cubebin in Krystallen aus, welche nach dem Abspülen mit Weingeist durch Umkrystallisiren mit heissem Weingeist leicht rein erhalten werden konnten.

Diese Isolirungsweise des Cubebins ist der bisherigen sowohl von Soubeiran und Capitaine als auch der von Bernatzik weit vorzuziehen, indem Dieselben durch Anwendung einer concentrirten Kalilauge und Siedhitze viel Cubebin in eine amorphe Harzmasse verwandelten, welche der Letztere dem indifferenten Cubebenharz beigemengt und daher von diesem viel mehr bekam, wie die Cubeben davon enthalten, ungeachtet ein grosser Theil des indifferenten Harzes zugleich mit der Cubebensäure von dem Kali gelöst wurde und Bernatzik daher eine mehr als 3 Mal grössere Menge von der Cubebensäure, wie die Cubeben wirklich enthalten, angenommen hat. Die Mutterlauge davon, aus welcher kein Cubebin mehr auskrystallisirte, gab beim Verdunsten eine braune Harzmasse, welche mit der aus der Kalilauge durch Salzsäure ausgefällten Harzmasse vereinigt und auf die Weise gemeinschaftlich in das indifferente Harz und in Cubebensäure zerlegt wurde, dass Schmidt sie mehrere Male nach einander mit Ammoniakliquor digerirend behandelte, wobei das erstere zurückblieb, zum Theil sich aber auch mit der Cubebensäure auflöste. Aus dieser Lösung schied Chlorcalcium nun cubebensaüren Kalk ab, während das mit gelöste indifferente Harz in der davon abfiltrirten Flüssigkeit blieb und daraus dann mit Salzsäure ausgefällt und dem von Ammoniakliquor ungelöst gebliebenen Harz wieder zugefügt werden konnte. Aus dem gut ausgewaschenen Kalkniederschlage schied Salzsäure endlich die Cubebensäure in Flocken ab, welche mit Wasser gewaschen, dann bei Luftabschluss und zuletzt im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Aus der mit Alkohol erschöpften Cubebenmasse zog Aether die gelblichgrüne *Fettsubstanz* aus, worauf Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Chloroform nichts mehr daraus aufnahmen, dagegen verdünnte Kalilauge einen Rest von dem Eiweiss auszog, und endlich verdünnte Salzsäure die Salze von Kalk mit Oxalsäure, Phosphorsäure und Aepfelsäure, so wie die äpfelsaure Talkerde und Spuren von Kali, Eisen und Kieselsäure auflöste mit Zurücklassung der Cellulose.

Die der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge, aber noch nicht mit Salzsäure extrahirte Cubebenmasse lieferte 3,355 Proc. Asche, in 100 Theilen enthaltend

Kali . .	3,934	Phosphorsäure . . .	3,536
Kalkerde	14,185	Schwefelsäure . . .	1,775
Talkerde	5,777	Phosphorsaures Eisenoxyd	0,675
Chlor ..	0,317	Kohlensäure und Verlust	23,576
Kieselsäure	3,841	Sand und Kohle . .	42,384

Die Eigenschaften der wichtigsten durch obige Analyse ausser dem ätherischen Oel und dem Cubebencampher aus den Cubeben noch isolirten organischen Bestandtheile sind nun folgende:

Das *Cubebin* bildet feine, weisse, fast seideartige, krustenartig gruppirte und nach dem Trocknen dem schwefelsauren Chinin sehr ähnlich aussehende Nadeln, welche nicht für sich, aber in ihren Lösungen bitter schmecken. Es löst sich nämlich nicht in kaltem Wasser, im heissen Wasser nur wenig, in kaltem Alkohol ebenfalls nur langsam und wenig, aber in heissem Alkohol so reichlich, dass die gesättigte Lösung darin beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarrt. Bei +15° bedarf 1 Theil Cubebin 75 Theile Alkohol und 30 Theile Aether zur Lösung, beim Erwärmen von beiden aber viel weniger. Es wird auch von Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Die Lösungen reagiren völlig neutral. Es schmilzt bei +125° zu einem blassgelben Liquidum und erstarrt dann wieder bei +110°. Ueber +126° fängt es an sich mit brauner Färbung zu zersetzen, zeigt bei +190° ein Sieden ohne sich zu verflüchtigen, und dann hat es sich in eine braune, klebrige harzige Masse verwandelt. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit leuchtender und russender Flamme. Die Lösung des Cubebins in Alkohol gibt keine Reaction mit den Lösungen von Jod, Gerbsäure, Eisenchlorid, Bleizucker, Chlorcalcium, essigsaurem Baryt, salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberchlorid und Platinchlorid in Weingeist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kirschrother Farbe auf; die Lösung wird durch Kalibichromat braun, beim Erwärmen smaragdgrün und dann durch Wasser unter Abscheidung einer dunkelrothen Masse schön grün. Concentrirte Salpetersäure löst es beim Erwärmen mit brauner Farbe auf und die Lösung wird durch Wasser nicht gefällt, aber durch Kochen rothbraun. Durch Königswasser wird es in ein braunes Harz verwandelt, und in einem Strom von Chlorgas liefert es beim Erwärmen keine bestimmte Producte, aber wohl Salzsäure unter Abscheidung von Kohle. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder seiner Lösung in Alkohol mit Kalihydrat wird das Cubebin in eine amorphe harzige Masse verwandelt.

Bei drei Elementar-Analysen des Cubebins bekam Schmidt sehr nahe mit einander übereinstimmende Zahlen, und er berechnet danach für dasselbe die Formel $C^{66}H^{68}O^{20}$. Inzwischen entsprechen sie, wie Ludwig in einer Notiz hinzufügt, auch eben so gut der von Heldt (Jahresb. für 1847 S. 89) dafür aufgestellten Formel $= C^{60}H^{60}O^{18}$ oder $= C^{30}H^{30}O^{9}$, mit der Derselbe die Erzeugung aus dem Oel durch Sauerstoff zu erklären sucht, worüber sich Schmidt nicht ausspricht.

Das Cubebin ist mithin nicht, wie man hätte erwarten können, eine dem Piperin analoge stickstoffhaltige Base, auch kein Glucosid, sondern ein stickstofffreier, ganz eigenthümlicher, völlig indifferenter oder neutraler Körper.

Das *indifferente Cubebenharz* stellt eine amorphe, gelbbraune, spröde und leicht zerreibliche Masse vor, die sich leicht in Weingeist und in ätzenden Alkalien, dagegen nur wenig in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform auflöst, und welche nur in ihren Auflösungen bitter und kratzend schmeckt. Die Lösungen reagiren völlig neutral, und auf die in Alkohol zeigen die Lösungen von Bleizucker, essigsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Baryt, Chlorcalcium, Quecksilberchlorid uud salpetersaurem Silberoxyd in Weingeist keine Reaction. Das Harz schmilzt bei +66°, erstarrt wieder bei +48°, wird in stärkerer Hitze zerstört und verbrennt auf Platinblech mit sehr leuchtender und russender Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carmoisinrother Farbe auf, welche Farbe durch Wasser, Alkohol und Basen verschwindet, aber durch Kalibichromat in Braungrün und dann beim Erwärmen in ein schönes Saftgrün übergeht.

Bei der Elementar-Analyse wurde dieses Harz nach der Formel $C^{26}H^{28}O^{10}$ zusammengesetzt gefunden. — In einer hinzugefügten Notiz berechnet Ludwig die analytischen Resultate von Schmidt zu der Formel $C^{60}H^{68}O^{22}$, welche zwar nicht so gut damit übereinstimmt, nach welcher aber die Erzeugung aus 1 Atom Cubebin und 4 Atomen Wasser erklärt erscheint. —

Die *Cubebensäure* oder das *saure Cubebenharz* lehrt Schmidt, ausser auf die oben schon angegebene Art, aus der durch Salzsäure aus der Lösung in Kalilauge niedergeschlagenen Harzmasse auch noch auf die folgende Weise isoliren:

Man löst das Harzgemisch in der doppelten Gewichtsmenge Alkohol auf und fällt die Lösung *entweder* mit einer Lösung von Chlorcalcium und der nöthigen Menge von Ammoniak *oder* mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol aus. Der gefällte *cubebensaure Kalk* wird ausgewaschen und durch Salzsäure zersetzt; das ausgeschiedene *cubebensaure Bleioxyd* dagegen wird mit Alkohol gewaschen, dann mit Alkohol angerührt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, filtrirt und verdunstet oder die Cubebensäure durch Wasser oder durch Chlorcalcium ausgefällt, und in dem letzteren Falle der cubebensaure Kalk mit Salzsäure zersetzt.

Um die erhaltene und immer noch gelbbräunliche Cubebensäure völlig zu reinigen, löst man sie in Alkohol, schüttelt die Lösung bis zur Farblosigkeit mit reiner Thierkohle, filtrirt, fällt das etwas concentrirter gemachte Filtrat mit einer Lösung von Chlorcalcium in Alkohol und der nöthigen Menge von Ammoniakliquor, zersetzt den abgeschiedenen und mit Alkohol gewaschenen cubebensauren Kalk durch Salzsäure, wäscht die ausgeschiedene Cubebensäure mit Wasser und trocknet sie nach dem Auspressen zwischen Löschpapier unter Abschluss der Luft, wenigstens im Exsiccator über Schwefelsäure.

Die reine Cubebensäure ist eine weisse, zwischen den Fingern erweichende, harzige und völlig unkrystallisirbare Masse, die sich beim längeren Liegen an der Luft bräunlich färbt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löst. Ihre Lösung in Alkohol reagirt nur sehr schwach sauer. Sie vereinigt sich mit allen Basen, aber sämmtliche Salze derselben sind wie sie selbst völlig amorph; die mit Alkalien sind löslich, dagegen die mit Erden und Metalloxyden unlöslich, daher die Lösung der Cubebensäure in Alkohol durch alle Erd- und Metallsalze gefällt wird. Bernatzik's krystallisirte cubebensaure Salze müssen daher auf einem Irrthum beruhen, und während Derselbe die Cubebensäure mit der krystallisirbaren Copaivasäure vergleicht, glaubt Schmidt sie vielmehr der amorphen Pininsäure zur Seite stellen zu können.

Die Cubebensäure schmilzt bei $+56°$ und wird darüber hinaus erhitzt zerstört. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, welche durch wenig Wasser oder Alkohol blasser wird und durch mehr davon ganz verschwindet. Kalibichromat verwandelt die rothe Farbe der Lösung in Schwefelsäure in Grün. Salzsäure wirkt nicht auf die Cubebensäure. Salpetersäure verwandelt sie in eine schwarzbraune Harzmasse. Schmidt hat mehrere Salze der Cubebensäure analysirt und nach den Resultaten die folgenden Formeln dafür berechnet:

Cubebensaures Silberoxyd $= \dot{A}g^2 + C^{26}H^{24}O^{12}$
Cubebensaurer Baryt $= \dot{B}a^2 + C^{26}H^{24}O^{12}$
Cubebensaurer Kalk $= \dot{C}a^2 + C^{26}H^{24}O^{12}$
Cubebensaures Bleioxyd $= \dot{P}b^2 + C^{26}H^{24}O^{12}$

und danach wiederum für die freie Säure die Formel $\dot{H}^2 + C^{26}H^{24}O^{12}$ abgeleitet, welche Formeln sämmtlich auch halbirt vorgestellt werden können.

Der *Farbstoff* in den Cubeben ist eine amorphe, braune, leicht zerreibliche und nicht hygroscopische Masse, die sich in Wasser, verdünntem Alkohol und in Alkalien leicht auflöst. Die Lösung wird durch Eisensalze etwas dunkler gefärbt, durch Alaun, besonders auf Zusatz von Ammoniak völlig ausgefällt und durch Gerbsäure, Bleizucker und Bleiessig entstehen darin käsige Niederschläge. Die Lösung wird auch noch durch Zinnchlorür, kieselsaures Kali und Quecksilberchlorid, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd, Barytsalze, Barytwasser und Kalkwasser gefällt.

Der *Cubebenschleim* oder das schleimige Gummi der Cubeben reiht sich in seinen Verhältnissen dem Schleim der Quittenkerne, des Leinsamens etc. an, und wird aus seiner Lösung sowohl durch Alkohol als auch durch Gerbsäure und Barytwasser, dagegen nicht durch Bleizucker, Silberlösung, Eisen und Quecksilbersalze, Kalkwasser, Alaun, Jod etc. gefällt. Salpetersäure oxydirt ihn zu Schleimsäure. Bei der Analyse wurde er nach der Formel $C^{12}H^{20}O^{10}$ zusammengesetzt gefunden.

Das *fette Oel* war dunkelolivengrün (welche Farbe Ludwig einem Gehalt an Chlorophyll zuschreiben zu können glaubt), ziemlich dickflüssig und bei 0° zu einer salbenartigen Masse erstarrend, geruchlos, von mildem Geschmack, nicht flüchtig, völlig neutral, leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen, aber schwer löslich in Alkohol und in verdünntem Alkohol gar nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf. Schmidt betrachtet dieses Fett als die Ursache der schmierigen Consistenz und der grünen Farbe des Alkohol-Extracts der Cubeben.

Die *Fettsubstanz* war geruchlos, grüngelb, völlig neutral, salbenartig, schmolz bei 30° zu einem dünnen öligen Liquidum, und schmeckte schwach aromatisch fettartig. Sie liess sich mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin und Petroleumäther nach allen Verhältnissen mischen, löste sich aber erst in siedendem Alkohol und schied sich beim Erkalten vollständig wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure färbte sie roth, und Salpetersäure beim Kochen braun. Beim Kochen mit Kalilauge erzeugte sie eine braungrüne Seifenmasse. — Beide Fettarten wurden nicht weiter studirt.

Bei den pharmacologischen Versuchen, welche Schmidt endlich an sich selbst und ein ihm befreundeter Militärarzt an inficirten Individuen mit den verschiedenen Bestandtheilen der Cubeben angestellt haben, hat es sich herausgestellt, 1) dass das Cubebenöl keinerlei medicinische Wirkung besitzt, sondern schon in kleinen Dosen einen äusserst nachtheiligen Einfluss auf die Verdauungswerkzeuge ausübt, 2) dass das Cubebin und ein Wasserextract aus den Cubeben therapeutisch ganz unwirksam sind, und 3) dass das indifferente Cubebenharz und die Cubebensäure völlig gleich und zwar *rein diuretisch* wirken. Das Weitere darüber gehört nicht hierher, und die von Schmidt für die medicinische Anwendung als zweckmässig aufgestellte Arzneiform von den Cubeben werde ich weiter unten in der Pharmacie beim Artikel „Extractum Cubebarum“ vorführen.

Cannabineae. Cannabineen.

Cannabis indica. Ueber den *Hanf* hat Fristedt eine interessante botanisch-pharmacognostische und pharmacologische Monographie bearbeitet und in den „Upsala Läkareförenings Förhandlingar. V. 499—530“ mitgetheilt. Der pharmacologische Theil gehört natürlich gar nicht hierher, und was der botanisch-pharmacognostische Theil anbetrifft, so bietet er gerade nichts Neues dar, zumal alle dahin gehörigen neueren Arbeiten in den vorhergehenden Jahresberichten referirt worden sind, und will ich hier daraus nur hervorheben, dass Fristedt von dieser Cannabinee 3 Formen unterscheidet:

a. *Cannabis indica* Lamark oder die Form davon in der natürlichen Heimath Indien, Persien etc.

b. *Cannabis europaea* Fristedt oder die Form, worin man den Hanf in allen europäischen Ländern im Freien angebaut findet. Und

c. *Cannabis gigantea* oder die „chinesischer Riesenhanf" genannte grosse Gartenform.

Die beiden letzteren Formen würden demnach von dem Linné'schen *Cannabis sativa* umfasst werden.

Cannabin oder das rohe und medicinisch angewandte Harz aus Cannabis indica (Jahresb. für 1845 S. 22) ist von Bolas und Francis (Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 86) mit einer Salpetersäure von 1,32 oxydirend behandelt worden, und haben Dieselben dabei, ausser einer krystallisirenden und noch nicht genauer characterisirten Säure, einen interessanten Körper erhalten, welchen sie

Oxycannabin nennen und nach der Formel $C^{10}H^{12}O^{4}$ zusammengesetzt gefunden haben.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Harz ist anfangs sehr heftig, aber es war dann ein 5stündiges Erhitzen und darauf wiederholtes Kochen mit einer Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht erforderlich, bevor es sich ganz aufgelöst hatte. Wurden dann die erhaltenen Lösungen vereinigt, auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in heisser Salpetersäure von 1,42 aufgelöst, die Lösung etwas verdunstet und erkalten gelassen, so schied sich das Oxycannabin daraus ab (in der Lauge davon war dann die erwähnte Säure enthalten), und konnte darauf nach dem Waschen mit Wasser in Methyl-Alkohol aufgelöst und daraus rein krystallisirt erhalten werden.

Das reine Oxycannabin bildet lange und flache, farblose Prismen, ist unlöslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, auch löslich in Benzol und Chloroform. Es ist unverändert löslich in Salpetersäure, auch löslich in concentrirter Schwefelsäure, wird aber in dieser Säure beim Erhitzen schwarz. Es wird durch starke Kalilauge, Natronlauge und Ammoniakliquor selbst im Sieden nicht verändert. Es schmilzt bei +175—176° und sublimirt dann zu langen asbestähnlichen Nadeln. Die Lösung in Alkohol reagirt völlig neutral. Es ist also ein völlig indifferenter, stickstofffreier Körper.

Polygoneae. Polygoneen.

Rheum. Wegen der im Jahresberichte für 1866 S. 53 aufgeführten *bucharischen Rhabarber* berichtigt Fero (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 511) auf Veranlassung von Dragendorff seine damalige Angabe über die Herkunft derselben, bei der es sich um eine geschickt ausgeführte Mystification gehandelt hat. Die betreffende Rhabarber ist, wie er sich nun überzeugt hat, weder aus der Bucharei noch aus dem Osten, sondern aus dem Westen in Russland importirt worden, und ihr dabei nur der Name „bucharische" beigelegt worden, weil damals noch keine andere als die Kron-Rhabarber in Russland eingeführt werden durfte.

Diese Rhabarber soll man 1866 selbst unter dem falschen Namen *Japanische Rhabarber* in Deutschland einzubringen gesucht haben, und sie betrifft keine andere Rhabarber als *englische* in flachen Stücken.

Thymeleae. Thymeleen.

Daphne Mezereum. Die seit 1804 in kein chemisches Verhör gezogenen Früchte des Seidelbasts sind von A. Casselmann (Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Würde eines Magisters der Pharmacie, St. Petersburg 1870. Auch „Pharmaceutische Zeitschrift für Russland IX, 289—301 und 321—338) chemisch untersucht worden. Nach einer Einleitung, worin die Geschichte, die botanischen, pharmacognostischen und pharmacologischen, so wie die Resultate der früheren chemischen Untersuchungen des Seidelbasts und der davon gebräuchlichen Theile besprochen werden, lässt Casselmann die Beschreibung seiner eignen neuen Untersuchung der Früchte und der dabei erhaltenen Resultate folgen. Er hat darin nach Procenten gefunden:

Fettes trocknendes Oel	31,00
Harz und Wachs, in Aether löslich	3,58
Scharfes Harz in Alkohol löslich	0,32
Coccognin	0,38
Proteinstoffe	19,5
Schleim, Gummi, Bitterstoff, Farbstoff Pflanzensäuren (bes. Aepfelsäure), Zellstoff	32,37
Unorganische Bestandtheile (Asche)	5,46
Wasser	7,39

und ausserdem Spuren von ätherischem Oel. Das

Fette Oel wurde theils durch *kaltes* und theils durch *warmes* Pressen abgeschieden, wobei im ersteren Falle nur 15 und im zweiten Falle 24 Proc. davon erhalten wurden, während ein Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff den eben angeführten ganzen Gehalt lieferte. Nach dem Filtriren war das kalt gepresste und durch Schwefelkohlenstoff erhaltene Oel weingelb und das heiss gepresste dagegen grünlich bis bräunlich gelb. Im Uebrigen zeigte es folgende Eigenschaften:

Es roch eigenthümlich und an Canthariden erinnernd, welcher letztere Geruch jedoch in Berührung mit der Luft bald völlig verschwand. Es schmeckt süsslich, aber hintennach lange anhaltend brennend scharf und kratzend, so wie es auch nach dem Einreiben auf der Haut ein Jucken, starke Röthe und Ausschlag hervorruft. Es besitzt 0,8903 specif. Gewicht bei +15°, löst sich leicht in Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff, aber nur wenig in starkem Alkohol. Es wird bei —16° noch nicht fest und verträgt eine Erhitzung bis zu +160°, ohne sich zu verändern, aber darüber hinaus wird es verändert, indem es sich dunkler färbt, verdickt und brenzliche Dämpfe entwickelt. Beim Erhitzen bis zu +150° in einer Retorte destillirte nichts Bemerkenswerthes davon

ab und das Oel behielt seinen ursprünglichen Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt sich das Oel bis zu +83° und darauf mit Entwickelung von schwefliger Säure bis zu +89°, während es dunkel gefärbt und dickflüssig wurde. Mit etwas schwächerer Schwefelsäure verwandelt es sich in eine rothe dickflüssige Masse, woraus Wasser weisse Flocken abscheidet. Das Oel absorbirt reichlich Chlorgas mit Entwickelung von Wärme und von salzsauren Dämpfen; nach mehrtägigem Einwirken war das Oel dunkel gefärbt und schied Wasser ebenfalls weisse Flocken daraus ab. Concentrirte Salzsäure wirkt auf das Oel nicht ein, aber beim Erhitzen damit wird es dunkler, dickflüssiger und an Gartenraute erinnernd riechend. Durch concentrirte Salpetersäure bekommt das Oel eine bei durchfallendem Lichte rothbraune und bei auffallendem Lichte grüne Färbung, und beim Erhitzen damit verwandelt es sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen in eine rothe und bittermandelartig riechende Masse. Mit salpetriger Säure konnte das Oel auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden. An der Luft zieht das Oel bald Sauerstoff an und erhärtet dann je nach den Umständen rascher oder langsamer. Das Oel gehört daher den sogenannten trocknenden Oelen an, so dass es wenigstens einem grösseren Theil nach *Olein* ist.

Ein *frisch* durch *kaltes* Pressen hergestelltes Oel gab bei einer Elementar-Analyse 76,69 Proc. Kohlenstoff, 11,05 Proc. Wasserstoff und 12,26 Proc. Sauerstoff, während eine von Dr. Koch zur Controle ausgeführte Analyse eines circa 2 Monate alten und heiss gepressten Oels dagegen 70,20 Proc. Kohlenstoff, 10,85 Proc. Wasserstoff und 18,95 Proc. Sauerstoff ergab, und interessant ist es, wie die abweichenden Resultate, welche Mulder und Lefort bei der Analyse des *Nussöls* erhielten, mit denen jener beiden Oele nahe übereinstimmen, indem Mulder darin 76,1 Proc. Kohlenstoff, 11,3 Proc. Wasserstoff und 12,6 Proc. Sauerstoff, dagegen Lefort 70,6 Proc. Kohlenstoff, 11,6 Proc. Wasserstoff und 17,8 Procent Sauerstoff fand, woraus Casselmann anzunehmen geneigt ist, dass Alter und Gewinnung einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung der Oele ausüben.

Wurde das Oel mehrere Tage lang mit der 3fachen Menge eines 70procentigen Alkohols unter öfterem Durchschütteln digerirt, und der Alkohol dann wieder abgegossen, so hatte das Oel seinen brennenden Geschmack vollständig verloren, und es war also der diesen erregende Bestandtheil in den Alkohol übergegangen; inzwischen gelang es nicht ihn aus diesem zu isoliren, theils weil etwas von dem fetten Oel mit darin aufgelöst war, und theils weil die Menge des scharfen Bestandtheils nur höchst wenig betrug, daher er diesen Körper nachher in dem Presskuchen aufsuchte und auch fand.

Das Oel liess sich mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht verseifen und lieferte mit den ersteren je nach seiner Reinheit weisse bis hellgelbe Seifen, welche mit wenig Wasser gallertartige Massen bilden und sich in mehr Wasser leicht auflösen. Die

mit Natron erhaltene Seife wurde zur Reinigung mehrere Male nach einander in Wasser gelöst, durch Kochsalz daraus wieder abgeschieden und nun durch Salzsäure zersetzt, wobei sich ein Gemisch der fetten Säuren des Oels abschied, welche darin mit Lipyloxyd verbunden vorkommen, indem Casselmann in den Laugen das bei der Verseifung daraus erzeugte Glycerin factisch nachwies.

Das gereinigte Gemisch der fetten Säuren wurde bei —20° noch nicht fest, und durch eine sehr sorgfältige, nach dem Vorbilde insbesondere von Heintz (Jahresb. für 1854 S. 169) durchgeführte Analyse desselben hat Casselmann nachgewiesen, dass darin (ausser einer Spur von vielleicht Buttersäure) Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Oleinsäure (Leinölsäure) und Elainsäure in einem solchen relativen Verhältniss mit Lipyloxyd verbunden vorkommen, dass das Oel der Früchte des Seidelbasts eine Mischung von

Stearin, Palmitin, Myristin 10 Proc.
Olein und Elain . . . 90 „

repräsentirt, deren relativen Verhältnisse noch nicht ermittelt wurden, und nur gesagt werden kann, dass das trocknende Olein ungleich viel mehr beträgt wie das schmierig bleibende Elain.

Hierauf wandte sich Casselmann zur Erforschung des Presskuchens von den Früchten auf seine Bestandtheile:

Durch einstündiges Trocknen bei +120° verlor derselbe 8,45 Procent *Wasser*. Durch angemessenes Digeriren mit Aether wurde aus dem Presskuchen ein braungelber und sauer reagirender Auszug erhalten und in diesem der Rest vom fetten Oel und ausserdem das in *Aether lösliche Harz* und *Wachs* gefunden. Der mit Aether erschöpfte Rückstand gab bei einer 3tägigen Digestion mit 95procentigem Alkohol bei +75° eine dunkel gefärbte und sauer reagirende Tinctur, woraus Casselmann das in *Alkohol lösliche Harz* und das *Coccognin* abgeschieden erhielt. Wurde nämlich die Tinctur unter allmäligem Zusatz von Wasser verdunstet, bis der Alkohol davon vollständig verflüchtigt worden war, so hatte sich daraus eine amorphe bräunlichgraue, süsslich und dann brennend scharf schmeckende Harzmasse abgeschieden, von der 70procentiger Alkohol nur einen Theil mit dunkler Farbe auflöste (a) mit Zurücklassung eines gelblichen pulverförmigen Körpers (b).

Die mit (a) bezeichnete dunkle Lösung in 70procentigem Alkohol liess sich durch Thierkohle kaum bemerkbar entfärben und liess, nachdem dieselbe wieder abfiltrirt worden war, das in Alkohol lösliche Harz zurück. Der mit (b) bezeichnete vom 70procentigem Alkohol nicht gelöste Körper gab mit der 10fachen Menge eines 95procentigen Alkohols in der Siedhitze eine rothgelbe Lösung, welche beim Behandeln mit Thierkohle hellgelb wurde und dann, nachdem sie davon abfiltrirt und durch Verdunsten von etwa der Hälfte des Alkohols befreit worden war, beim 12stündigen Stehen das Coccognin absetzte, welches nun durch Umkrystallisiren mit Alkohol leicht völlig rein zu erhalten war.

Will man dieses *Coccognin* direct und ohne Berücksichtigung der anderen Bestandtheile aus den Seidelbastfrüchten darstellen, so befreit man den Presskuchen durch wiederholtes Behandeln mit Schwefelkohlenstoff vollständig von fettem Oel, zieht ihn zerrieben und getrocknet 3 Mal nach einander mit 95procentigem Alkohol heiss digerirend aus, destillirt von den vermischten und filtrirten Auszügen den Alkohol ab, extrahirt den Rüchstand nun mit 70-procentigem Alkohol, um das erwähnte Harz auszuziehen, löst ihn dann in siedendem 95procentigen Alkohol, behandelt die Lösung mit Thierkohle und lässt sie krystallisiren.

Der mit Aether und darauf mit Alkohol erschöpfte Presskuchen trat an *kaltes* Wasser die Proteinstoffe, Gummi, Salze und etwas Farbstoff ab, und darauf an *siedendes* Wasser keine bemerkenswerthe Substanzen. Stärke konnte weder in dem kalt noch siedend bereiteten Auszuge mit Wasser entdeckt werden. Eben so blieben die Versuche der Destillation des Pressrückstandes mit reinem oder mit Alkali oder mit Säure versetztem Wasser resultatlos, indem dabei nichts Nachweisbares überging, wiewohl ein hier und dort bemerkter schwacher Geruch auf einen flüchtigen Körper hingedeutet hatte.

Ich lasse nun die Beschreibung der beiden erzielten Harze und des Coccognins folgen. Das

Harz, welches zuerst durch den Aether ausgezogen erhalten wurde, betrug nur sehr wenig und liess wegen eines nicht abscheidbaren Gehalts an fettem Oel keine genauere chemische Prüfung zu. Nach einigen Andeutungen scheint es ein Glucosid zu seyn. — Das

Harz dagegen, welches hinterher mit Alkohol erhalten worden, war braun gefärbt, amorph, roch süsslich und an Kamillen erinnernd, und schmeckte brennend scharf. Es löste sich leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Aether, Chloroform, Benzin, fetten und ätherischen Oelen. Von Alkalien wird es leicht aufgelöst und Säuren scheiden es anscheinend unverändert daraus wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure und Essigsäure lösen es in der Kälte nicht, aber beim Erhitzen leichter auf. Wird dieses Harz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so verwandelt es sich unter Entwickelung eines der Gartenraute ähnlichen Geruchs in eine gelbe klebrige Masse, die sich in 95procentigem Alkohol nur wenig, aber in siedendem Wasser auflöst. Eine Zuckerbildung konnte dabei nicht erkannt werden. Die erzielte Menge von diesem Harz liess nur noch eine Prüfung auf Phosphor zu, der aber nicht darin gefunden wurde (einen Gehalt an Phosphor wollten bekanntlich Gmelin & Bär in einem ölartigen Körper gefunden haben, den sie aus einem von Vauquelin aus der Seidelbastrinde dargestellten scharfen Harz abgeschieden erhielten, und den sie als den wirksamen Bestandtheil der Rinde betrachteten). Uebrigens betrachtet Casselmann dieses Harz aus den Früchten als den scharfen und hautreizenden Bestandtheil derselben. — Das

Coccognin endlich bildet bei dem erwähnten Auskrystallisiren äusserst feine, mikroscopische, farblose und zu seideglänzenden, sternförmig geordneten Gruppen vereinigte Nadeln, deren Geruch und Geschmack nicht angegeben worden ist. Es löst sich leicht in Alkohol, aber schwierig in heissem Wasser, und die Lösungen reagiren neutral. Von kaltem Wasser und Aether wird es nicht aufgelöst. Alkalien lösen das Coccognin mit gelber Farbe auf und die Lösung wird in Berührung mit Luft langsam und beim Erhitzen rasch rothbraun. Das Coccognin wird durch Bleizucker nicht gefällt, aber Bleiessig bringt damit beim Erhitzen einen gelben Niederschlag hervor. Beim vorsichtigen Erhitzen in einem Platinlöffel schmilzt es zu einem farblosen Liquidum und verflüchtigt sich dann ohne Rückstand mit Entwickelung eines angenehmen, an Tonkasäure und Weichselholz erinnernden Geruchs, aber wie es scheint nur theilweise unzersetzt, denn als Casselmann dasselbe zwischen 2 Uhrgläsern vorsichtig zu sublimiren versuchte, erzeugte sich ein schön krystallisirtes Sublimat, welches noch dieselben Reactionen zeigte wie vorher, während im unteren Uhrglase eine gelbliche, amorphe Masse zurückblieb.

Zwei mit dem Coccognin ausgeführte Elementar-Analysen ergaben einander ziemlich gleiche Resultate und Casselmann berechnet danach die Zusammensetzungsformel für das Coccognin $= C^{20}H^{44}O^{8}$, welche gut damit übereinstimmt. — Die kleine Menge, welche Casselmann von diesem Coccognin erhielt, gestattete keine ausführlichere Untersuchung desselben.

Durch die angeführten Eigenschaften und durch diese Zusammensetzung unterscheidet sich das Coccognin wesentlich sowohl von dem Daphnin (Jahresber. für 1864 S. 42) als auch von dem Umbelliferon (Jahresb. für 1866 S. 94), welchen Körpern es sich sonst sehr ähnlich zeigt und daher denselben anschliesst. An Stelle des Daphnins in der Rinde tritt hier also das Coccognin in den Früchten auf. — Von Göbel's Coccognin (als eine Base) und Coccogninsäure, welche derselbe jedoch in den Früchten von Daphne Gnidium gefunden haben will, war hier nichts nachzuweisen und bleiben mithin diese beiden Körper noch eben so problematisch wie bisher.

Die Früchte von Daphne Mezereum endlich lieferten 5,46 Procent Asche, worin Casselmann nach Procenten fand:

Kali	27,32	Thonerde u. Eisenoxyd	19,13
Talkerde	8,30	Kohlensäure	22,40
Kalkerde	7,99	Phosphorsäure	8,15
Kieselerde	4,27	Schwefelsäure	2,18

Die vorstehenden Basen sind darin natürlich mit den nachstehen- Säuren verbunden.

Laurineae. Laurineen.

Cinnamomum ceylanicum. Die Gewinnung des *Zimmets* in Gumpangpasir auf *Java* beschreibt Jagor (Wittstein's Viertel-

jahresschrift für Pharmacie XIX, 410) nach eigner Anschauung in folgender Art:

Dem cultivirten Strauch werden alljährlich 8 bis 9 Mal zwei oder drei Triebe von der Dicke eines gewöhnlichen Spazierstocks entnommen, gleich darauf von Seitenzweigen und Blättern befreit und bündelweise nach einem Schoppen getragen, worin sie ein auf der Erde sitzender Mann und eine Frau bearbeiten. Der Mann schlitzt die Rinde daran der Länge nach auf, hält den Trieb aufrecht (unten mit den Zehen und oben mit der Hand) fest, während die Frau mit einem sichelförmigen und an beiden Enden mit Handgriffen versehenen Messer die äussere Rinde abschneidet und dann den übrig gebliebenen Bast abzieht zu etwa 3 Fuss langen Streifen, welche zu mehreren auf einander gelegt sich dann beim Trocknen, was zuletzt in der Sonne vollendet wird, zu den Stangen über einander rollen, welche wir als

Cinnamomum javanicum im Handel kennen, für welchen allemal 200 jener Stangen zu einem Bündel zusammengeschnürt werden.

Der Zimmtbaum ist 1824 durch die Regierung auf Java eingeführt, hat aber ungeachtet seiner immer weiter ausgedehnten Anpflanzung bis jetzt nur Verlust, statt eines erwarteten Gewinns, ergeben, in Folge dessen man die vorhandenen Plantagen später wohl an Privat-Unternehmer verpachten dürfte. Durch eine sorgfältige Pflege der Plantagen ist der javanische Zimmet allmälig immer besser geworden, ohne jedoch die Güte des ceylanischen Zimmets erreichen zu können.

Die Ausfuhr hat in den letzten Jahren durchschnittlich 200,000 Pfund betragen, mithin etwa $^1/_3$ so viel, wie der von Ceylon.

Cinnamomum tunkinense. Ueber einen *tunkinischen Zimmet* gibt Gubler (Buchn. N. Repert. XVJII, 671) einige Nachrichten, woraus aber nicht hervorgeht, ob er von „Cinnamomum ceylanicum“ oder, wie es fast scheinen will, von einer anderen Cinnamomum-Art gewonnen wird, und wie er äusserlich beschaffen ist. Gubler hatte ihn schon 1863 von dem Reisenden Bonnvin bekommen, und als er ihn im Mai 1869 der Pariser therapeutischen Gesellschaft vorzeigte, besass er noch seinen ungewöhnlichen Wohlgeruch fast unverändert. Er bildet Rindenstücke von enormen Dimensionen und ist so ölreich, dass, wenn man frische Schnittflächen mit den Nägeln drückt, das Oel daraus hervordringt. Wegen dieses reichen Gehalts an flüchtigem Oel und dessen lieblichen Geruchs steht er in grossem Ansehen und so hohem Preise, dass man ihn mit Gold aufwiegt. Der ihn liefernde Baum kommt sparsam und nur in 2 tunkinischen Provinzen vor und betrifft ein Regal des Kaisers von Anam, so dass die Einwohner einen Theil ihres Tributs mit diesem Zimmet decken. Er ist meist über 5 Mal so theuer wie der ceylonische und 2 bis 3 Mal so theuer wie der chinesische Zimmet. Von den anamischen Aerzten werden ihm grosse Heilkräfte zuerkannt, welche aber andere seyn sollen, wie die des gewöhnlichen Zimmets.

Synanthereae. Synanthereen.

In allen Knollen tragenden *Synanthereen* hat Popp (Annal. der Chem. u. Pharm. CLVI, 181—197) ein neues, das Inulin begleitendes Kohlehydrat, welches er *Synanthrose* nennt, und eine *Inuloid* genannte lösliche Modification von Inulin gefunden. Die

Synanthrose wird am besten aus den Knollen der Dahlia variabilis und Helianthus tuberosus auf folgende Weise gewonnen:

Die frischen Knollen werden zerrieben, der Saft daraus abgepresst, aus diesem Albumin, Farbstoff etc. durch Bleiessig niedergeschlagen, die Ausscheidung abfiltrirt, das Filtrat vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und wieder filtrirt. Nun wird das Filtrat bis zur Sättigung der frei gewordenen Essigsäure mit kohlensaurem Natron versetzt, auf einem Wasserbade bis zur Extractconsistenz verdunstet und dieses Extract nun so lange wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, bis dieser keinen Zucker mehr auszieht und die Lösung von etwas der rückständigen Masse in Wasser im Polarisations-Apparat keine Ablenkung mehr zeigt. Nach dem Trocknen auf einem Wasserbade ist die rückständige Masse schwach bräunlich gelb, völlig amorph, vom muscheligen Bruch und noch wasserhaltig. Um sie nun von diesem hartnäckig anhängenden Wasser und zugleich von Inulin zu befreien, behandelt man sie wiederholt auf dem Wasserbade mit möglichst geringen Mengen von nicht absolutem Alkohol, so dass allemal eine gesättigte Lösung der Synanthrose erhalten wird und schliesslich das Inulin zurückbleibt. Die Lösung in Alkohol wird hierauf mit Thierkohle völlig entfärbt, filtrirt und im dünnen Strahl in einen mit Aether versetzten Alkohol einfliessen gelassen, worin sich die Synanthrose in Gestalt einer voluminösen und völlig weissen Masse abscheidet, die man rasch abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol auswäscht und über Schwefelsäure im Vacuum trocknet.

Die reine Synanthrose ist völlig weiss, voluminös, locker, amorph, leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether löslich. Sie schmeckt ganz fade und nicht süss, zieht sehr begierig Feuchtigkeit an und zerfliesst, reducirt die Fehling'sche alkalische Kupferlösung nicht oder erst beim anhaltenden Kochen sehr langsam und mit Zersetzung, und lenkt die Polarisationsebene des Lichts nicht ab, aber nach ihrer Inversion durch Säuren findet starke Drehung nach Links statt. Säuren verwandeln sie in Dextrose und Levulose (?); diese Verwandlung bewirkt auch Hefe und erst nach dieser Verwandlung ist sie mit derselben gährungsfähig, d. h. zersetzbar in Kohlensäure und in Alkohol.

Kalilauge färbt die Synanthrose in der Kälte nicht; concentrirte Schwefelsäure färbt sie dagegen schon in der Kälte schwarz.

Die Lösung der Synanthrose in Wasser gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, worin sich beim Erhitzen reducirtes Silber abscheidet; salpetersaures Quecksilberoxy-

dul und das Millon'sche Reagens werden in der Lösung schon kalt sofort zu Quecksilber reducirt; Bleizucker und Bleiessig fällen die Lösung nicht; Kalkwasser und Barytwasser trüben die Lösung ebenfalls nicht, aber auf Zusatz von Alkohol scheiden sich die Verbindungen der Synanthrose mit Kalk und Baryt ab. Mit Chlornatrium und anderen neutralen Salzen erzeugt die Synanthrose keine Verbindungen. Chlor und unterchlorigsaure Salze zersetzen und färben dieselbe braun. Bei der trocknen Destillation entwickelt die Synanthrose viel Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Essigsäure, Aceton etc. Essigsäure, Weinsäure und Buttersäure scheinen mit der Synanthrose keine Verbindungen einzugehen. Verdünnte Salpetersäure erzeugt aus der Synanthrose sowohl Zuckersäure als auch Oxalsäure. Bei vorsichtigem Eintragen in Salpeter-Schwefelsäure erzeugt die Synanthrose eine der Nitrosaccharose analoge Nitrosynanthrose, welche Wasser dann als eine weisse, explosive Masse abscheidet. Aehnlich wie Rohr- und Traubenzucker verhindert auch die Synanthrose die Ausfällung von Kupfer-, Eisen- und Chromoxyd durch Alkalien.

Bei mehreren Elementar-Analysen wurde die Synanthrose nach der Formel $C^{24}H^{44}O^{22}$ zusammengesetzt gefunden, und erklärt Popp sie daher für eine metamerische Modification von der Saccharose (Rohrzucker). Im wasserhaltigen Zustande enthält die Synanthrose noch 2 Atome Wasser und entspricht damit der Formel $C^{24}H^{44}O^{22}+2HO$. Diese Wasseratome kann sie ohne Zersetzung durch Trocknen nicht abgeben, und anstatt derselben scheint sie auch Alkohol binden zu können.

Der oben angeführte Niederschlag mit Barytwasser und Alkohol entspricht der Formel $C^{24}H^{36}O^{18}+4BaO$, und der in ähnlicher Weise mit Bleizucker und Alkohol erzeugte Niederschlag der Formel $C^{24}H^{36}O^{18}+4PbO$. — Das

Inuloid ist in den Knollen der Dahlia variabilis und Helianthus tuberosus auf der Entwickelungsstufe vorhanden, wo die Ablagerung des Inulins in den Zellen erst beginnt. Werden sie dann zerrieben, der Saft daraus abgepresst, mit Bleizucker gefällt, filtrirt und das noch überschüssiges essigsaures Bleioxyd enthaltende Filtrat ruhig gestellt, so beginnt nach 6 bis 12 Stunden die Abscheidung eines voluminösen und nur scheinbar krystallinischen Niederschlags, von dem nach weiterem Verdunsten der Mutterlauge davon und Erkalten noch mehr abgeschieden erhalten werden kann. Wird diese Abscheidung zuerst mit Wasser und dann mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und getrocknet, so ist sie das Inuloid oder die lösliche Modification vom Inulin nach Popp.

Dieses Inuloid ist eine amorphe, blendend weisse und der gewöhnlichen Stärke ähnlich aussehende Masse, welche sich in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, so wie nach den Resultaten ihrer Elementar-Analyse $=C^{12}H^{20}O^{10}$ ganz so erwies, wie gewöhnliches Inulin und sich davon nur durch ihr geringeres specif. Gewicht und durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser unterschied. Wenn nämlich 100 Theile Wasser von +18 bis 20° von

diesem Inuloid 1,895 Theile lösen, so nehmen sie von dem gewöhnlichen Inulin nur 0,985, also nahezu nur halb so viel auf. Zur Unterscheidung nennt Popp daher diese löslichere Form *Inuloid* und die gewöhnliche Form *organisirtes Inulin*, und er vermuthet, dass das Inuloid mit der vorhin erwähnten Synanthrose in nächster Beziehung zu einander stehe und beide in den Wurzeln zu einem complexeren Molecül vereinigt seyen.

Eine Vergleichung und eventuelle Compensirung der hier characterisirten beiden Körper mit dem löslichen und unlöslichen Inulin nach bisherigen Angaben, z. B. im Jahresb. für 1864 S. 198, und namentlich mit der Levulose in den beiden S. 12 citirten, grossartigen und mit eignen Erfahrungen bearbeiteten Abhandlungen hat Popp nicht angestellt. Dagegen gibt er noch folgende raschere Bereitung eines reinen Inuloids an:

Die unreifen Knollen von Dahlia variabilis oder Helianthus tuberosus werden zerrieben, der Saft daraus abgepresst, mit Bleiessig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, der wieder filtrirte Saft auf einem Wasserbade zur dünnen Extractconsistenz verdunstet, das rückständige Extract durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol völlig von Glucose und Synanthrose befreit, das rückständige Inuloid zuerst mit Wasser und dann mit alkoholhaltigem Wasser sorgfältig ausgewaschen und nun getrocknet.

Bellis perennis. Die Blüthenköpfchen dieser bekanntlich so allgemein durch alle europäischen Länder verbreiteten, vom Eintritt des Frühlings an das ganze Jahr hindurch auf Wiesen, Weiden etc. blühenden Synantheree sind von Enz (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 1) einer chemischen Untersuchung unterworfen worden. Mancher, ja Viele dürften dabei denken und äusseren, warum Enz wohl gerade an diese werthlose Arzneipflanze seine Zeit und Mühe gewandt habe? Aber ganz so absolut nutzlos, wie man dieses bescheidene Gewächs sehr allgemein zu betrachten scheint, ist es doch nicht; denn wenn es auch in früheren Zeiten häufig als Heilmittel angewandt und sehr geachtet, später aber durch andere Mittel ganz verdrängt und in Vergessenheit gebracht worden ist, so hat es doch der Geh. Hofr. Harless vor etwa 29 Jahren wieder als ein sehr werthvolles Arzneimittel erkannt und empfohlen, in Folge dessen man es, wenn auch nur vereinzelt, als Ingredienz zu Kräutersäften fordert, und dass es eine der gebräuchlichsten Arzneipflanzen betrifft, beweisen die seit Jahren und noch immer allgemein und überall beliebten Stollwerk'schen Brustbonbons, zu deren Verfertigung es ein wesentliches Material mit zu seyn scheint (Jahresb. für 1867 S. 407). Diese Synantheree, welche, wie Enz bemerkt, nicht bloss in allen europäischen Ländern, sondern auch in Australien und verschiedenen Theilen von Afrika, Asien und Südamerika von den Ufern der Meere an bis zur Schneegrenze vorkommt, dagegen in ganz Nordamerika so fehlt, um sie hier in botanischen Gärten ziehen zu müssen, ver-

dient daher wohl nicht, dass man sie ferner gleichsam noch als Unkraut missachtet und mit Füssen zertritt.

Enz erinnert dann an eine chemische Analyse dieser Pflanze, welche Sprengel vor etwa 40 Jahren (Erdm. Journal für techn. und öconom. Chemie 1829 S. 288) ausgeführt hat, und mögen die Resultate derselben, da sie übersehen und nicht allgemein bekannt geworden zu seyn scheinen, hier einen Platz finden. In der ganzen, nur von der Wurzel befreiten, blühenden, frischen Pflanze fand derselbe nach Procenten:

Freie Säuren, Eiweiss, Schleim und Gerbsäure	12,780
In Kalilauge lösliche Körper	4,391
Wachs, Harz und Blattgrün	0,105
Pflanzenfaser	2,724

und 80 Procent Wasser. 100 Theile der frischen Pflanze gaben ferner 0,881 Th. Asche, welche enthielt:

Kali	0,056	Chlor	0,025
Natron	0,030	Schwefelsäure	0,047
Kalkerde	0,223	Kieselsäure	0,298
Talkerde	0,021	Eisenoxyd	0,033
Thonerde	0,088	Manganoxyd	0,026

=0,847, und der Verlust =0,034 scheint Kohlensäure gewesen zu seyn. — In den *Blüthenköpfen* fand Enz den Gehalt an Wasser =81,4 Procent, und im Uebrigen:

Eisengrünende Gerbsäure.	Aetherisches Oel.
Weichharz (Antholeucin.	Fettes Oel.
Gelben Farbstoff (Anthoxanthin).	Wachs.
Kratzende Materie.	Pektin.
Gährungsfähigen Zucker.	Chlorophyll.
Eiweissartige Materie	Aepfelsäure.
Pflanzenschleim.	Weinsäure.
Neutralen Bitterstoff.	Essigsäure.
Kali.	Oxalsäure.
Kalkerde und Talkerde.	Schwefelsäure.
Chlorwasserstoffsäure.	Phosphorsäure.

Die Analyse geschah auf die Weise, dass die frischen Blüthenköpfe der Reihe nach mit Aether, dann mit Alkohol, Wasser, Salzsäure und zuletzt mit Kalilauge ausgezogen wurden. Dabei nahmen daraus auf:

1) zuerst der Aether	1,8 Procent
2) dann der Alkohol	3,2 „
3) nun das Wasser	7,0 „
4) hierauf die Salzsäure	1,1 „
5) und endlich die Kalilauge	3,0 „

zusammen =16,1 Procent, welche sich mit 2,5 Procent zurückbleibender Pflanzenfaser und dem 81,4 Procent Wasser gerade auf zu 100 summiren.

Der Auszug mit *Aether* enthielt die Gerbsäure, das ätherische Oel, Aepfelsäure, Salze von Kali und Kalk, Wachs, fettes Oel, Chlorophyll, Kratzende Substanz, den Zucker und Bitterstoff.

Der Auszug mit *Alkohol* enthielt Rückhalte von dem Zucker, der Gerbsäure, Aepfelsäure, den Salzen von Kali und Kalk, kratzenden Substanz und dem Bitterstoff, aber ausserdem noch Weinsäure, Weichharz und gelben Farbstoff.

Der Auszug mit *Wasser* enthielt ausser Rückhalten von Weinsäure, Aepfelsäure und gelbem Farbstoff in Verbindung mit Kali, Kalkerde und Talkerde, noch den Pflanzenschleim, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Der Auszug mit *Salzsäure* enthielt Pektin, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Talkerde, Gummistoffe und oxalsauren Kalk. Und endlich

Der Auszug mit *Kalilauge* hatte die Eiweiss-artige Materie aufgenommen und die Pflanzenfaser zurückgelassen.

Der *Bitterstoff* der Blüthen, welchem dieselben (auch wohl die übrigen Theile der Pflanze) ihren bitteren Geschmack verdanken, konnte nur in Gestalt einer gelben amorphen Masse erhalten werden, die sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Alkalien löste. Er zeigte keine Eigenschaften der Glucoside.

Das *ätherische Oel* der Blüthen beträgt nur sehr wenig und ist von denselben so eingeschlossen, dass die unverletzten Blüthen fast ganz geruchlos sind und erst beim Zerquetschen deutlich und zwar sehr lieblich riechen. Das über die Blüthen abdestillirte Wasser roch wie die Blüthen, schied jedoch kein Oel ab, aber durch Aether konnte eine sehr geringe Menge ausgeschüttelt erhalten werden. Etwas mehr von dem Oel wurde aus den Blüthen auf eine neue und beachtenswerthe Weise erhalten, indem Enz die frischen Blüthenköpfe 8 Tage lang mit Glycerin maceriren liess, dasselbe nach Aufnahme des Oels von den Blüthen befreite und nun mit Chloroform ausschüttelte, welches dann beim Verdunsten das Oel sehr fein riechend zurückliess.

Achillea s. Iva moschata. Diese im Engadin (Schweiz) vorkommende und dort *Wildfräuleinkraut* genannte Synantheree ist von Planta-Reichenau (Annal. der Chem. und Pharmac. CLV, 145—161) chemisch untersucht worden. Während diese auch *Iva* genannte Pflanze in früheren Zeiten hervorragende Bedeutung als Arzneigewächs hatte und Aerzte das blühende Kraut unter dem Namen *Herba Genipi veri* und namentlich eine Tinctur davon häufig anwandten, ist sie seit einigen Jahren durch die beiden Apotheker S. Bernhard in Samaden und Affolter-Jenny in Chur dadurch wieder in Erinnerung gebracht worden, dass sie daraus zwei geistige Getränke, ein *Ivabitter* und einen *Ivaliqueur* fabriciren, welche wegen ihrer ausgezeichneten Beschaffenheit und wohlthätigen Wirkung einen solchen Ruf bereits erlangt haben, dass sie über die Grenzen der Schweiz hinaus, wie Planta sagt, in alle Welt versendet werden. Nach jedem Depot werden sie mit einer kleinen Broschüre von Affolter begleitet, aus der man über die Geschichte und die medicinische Bedeutung der Iva genauere Kunde schöpfen kann. Radius (Pharmac. Centralhalle von Ha-

ger XI, 102) gibt darüber an, dass Bernhard zwei Liqueure bereitet, den einen ohne und den anderen mit Zucker, und dass derselbe dafür auf der letzten Pariser Ausstellung eine Prämie erhalten habe. Er soll sie aus dem ätherischen Oele dieser kleinen Synantheree fabriciren, so dass dieselbe, da z. B. im Jahre 1868 sogar 20 Centner davon zur Darstellung des Oels erforderlich gewesen wären, schon anfange, ausgerottet zu werden.

Unter der Leitung von Erlenmeyer hat v. Planta nun folgende Körper aus der Iva isolirt und characterisirt:

Ivaol.	Achillein.	Stearinsäure.
Ivain.	Moschatin.	

Das Ivaol betrifft das flüchtige Oel dieser Pflanze und wurde dasselbe daraus durch Dampf in einem Beindorff'schen Apparate bis zur Erschöpfung abgetrieben und gesammelt. Das rückständige *Kraut* wurde dann scharf ausgepresst und getrocknet, anderseits die abgepresste Abkochung geklärt und zum Extract verdunstet, um beide Theile dann weiter auf ihre Bestandtheile zu verfolgen.

A. Der *Kraut-Rückstand* wurde in einer Real'schen Presse so oft wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, bis derselbe farblos durchging und das Kraut geschmacklos geworden war. Die erhaltene Tinctur war grün gefärbt und sehr bitter. Sie wurde mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach dem Filtriren auf einem Wasserbade zum Extract verdunstet und dabei aller Alkohol weggeschafft. Das erhaltene Alkohol-Extract war nun braun und wurde so oft wiederholt sorgfältig knetend mit verdünnter Essigsäure behandelt, bis diese sich kaum mehr färbte. Der Rückstand dabei ist nun das Ivain im unreinen Zustande, während die Essigsäure etwas Achillein und Moschatin ausgezogen enthält. Zur Reinigung des Ivains wird dasselbe wiederholt knetend mit Wasser behandelt, bis dieses nicht mehr bitter schmeckend wird, und das rückständige Ivain dann noch mehrere Male in Alkohol gelöst; die Lösung mit Thierkohle behandelt und verdunstet.

B. Das *Wasserextract* enthält reichlich das Achillein und daneben das Moschatin. Zur Isolirung derselben wurde das Extract wiederholt knetend mit absolutem Alkohol behandelt, bis dieser sich nicht mehr damit färbte und einen bitteren Geschmack annahm. Der Rückstand enthält dann Gummi etc. und wird in dem Maasse pulveriger, als der Alkohol das Achillein und Moschatin daraus wegnimmt. Der mit Alkohol erzielte Auszug ist braun und wird durch Destillation vom Alkohol befreit, wobei ein Extract hinterbleibt, welches mit wenig Wasser sich trübe mischt, aber wieder klärt, bis sich nach Zusatz von einer gewissen grösseren Menge vom Wasser das *Moschatin* fast vollständig in flockiger Gestalt daraus abscheidet; dasselbe wird abfiltrirt, in absolutem Alkohol aufgelöst, die Lösung filtrirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand so lange knetend mit Wasser behandelt, bis sich das zurückbleibende Moschatin unter dem Wasser leicht pul-

vern lässt. Die von dem Moschatin abgeschiedene Lösung in Wasser enthält das *Achillein* neben wenig Moschatin, organischen Säuren etc. Zur Reinigung schüttelt man sie so oft wiederholt mit Bleioxydhydrat, bis sie nicht mehr sauer reagirt und durch Bleiessig getrübt wird. Nach dem Filtriren wird überschüssiges Blei durch Schwefelwasserstoff daraus niederschlagen, das Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat bis zu einer zähen Masse verdunstet, diese in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung von Gummi etc. abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet, die trockne Masse in Wasser aufgelöst, dabei zurückbleibendes Moschatin abfiltrirt und das Filtrat auf einer flachen Porcellanschale verdunstet und zuletzt gelinde nachgetrocknet, wobei das Achillein als eine glasige Masse zurückbleibt, die sich leicht von dem Porcellan ablösen lässt. — Die *Stearinsäure* setzt sich aus den Auszügen, welche mit Alkohol von dem getrockneten Krautrückstande nach Abdestillation des Ivaols erhalten worden, nach dem Abdestilliren des Alkohols ab, und wird daraus rein weiss erhalten, wenn man den Absatz in heissem Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, verdunstet und die zurückbleibende Stearinsäure mehrere Male mit Alkohol krystallisirt. Das Vorkommen freier Stearinsäure in dieser Art ist eben so neu als interessant, und dass sie wirklich Stearinsäure war, hat v. Planta durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung $= \dot{H} + C^{36}H^{72}O^{3}$ sicher nachgewiesen. Die übrigen Bestandtheile besitzen nun die folgenden Eigenschaften. — Das

1. *Ivaöl* hat so, wie es direct erhalten wird, eine bläulichgrüne Farbe, riecht eigenthümlich, nicht unangenehm und an Pfeffermünze erinnernd, und besitzt auch einen an Pfeffermünzöl erinnernden Geschmack. Bei $+15^{\circ}$ zeigte es ein specif. Gewicht von 0,9346, und bei der Elementar-Analyse wurde es nach der Formel $C^{52}H^{80}O^{2}$ zusammengesetzt gefunden.

Bei einer fractionirten Destillation liess das entwässerte Oel bei $+170^{\circ}$ die ersten Tropfen übergehen; zwischen +180 und 210° ging die Hauptmenge davon über; zwischen +210 und 230° folgte wenig hellgelb gefärbtes Oel; zwischen +230 und 260° destillirte ein bräunliches und nach Wermuth riechendes Oel ab, und bei $+290^{\circ}$ verwandelte sich der dunkelbraune harzige Rückstand unter Zersetzung in übelriechende scharfe Dämpfe.

Dieser braune harzige Rückstand war klebrig, zähflüssig, leicht löslich in Aether und in Terpenthinöl, aber unlöslich in absolutem Alkohol selbst beim Erwärmen. Bei einer Elementar-Analyse zeigte er sich nach der Formel $= C^{28}H^{40}O^{3}$ zusammengesetzt.

Die bei der fractionirten Destillation ershaltenen 4 Oelportionen gaben bei der Elementar-Analyse folgende Resultate:

	+170–190°	+190–210°	+210–230°	+230–260°
Kohlenstoff	79,69	79,66	78,95	78,51
Wasserstoff	11,55	11,28	11,31	10,70
Sauerstoff	8,76	9,05	9,97	10,77

Hiernach betrachtet v. Planta das Ivaöl als eine Lösung jenes harzigen Rückstandes in nur einem flüchtigen Oele, welches er

Ivaol nennt und nach der Formel $C^{48}H^{80}O^{4}$ (welche wahrscheinlich auch halbirt werden kann) zusammengesetzt betrachtet, welche berechnet nach Procenten 80,00 C, 11,11 Wasserstoff und 8,88 Sauerstoff voraussetzt, wonach die zwischen +170 und 210° erhaltenen Portionen dasselbe am reinsten repräsentiren. Dieses Ivaol war schwach gelblich, klar, roch äusserst angenehm und kräftig ätherisch und der Geruch haftete lange an den Fingern. Es schmeckte erwärmend, an Pfeffermünzöl erinnernd und bitter, und ertheilte jenen Geruch und diesen Geschmack grossen Mengen von Weingeist. v. Planta glaubt diesem Ivaol die Magen-erwärmenden Wirkungen der Achillea moschata zuschreiben zu dürfen.

2. *Ivain* wird in der oben angeführten Art bereitet in Gestalt einer bräunlichen harzigen, zähen und in der Consistenz dem Terpenthin ähnlichen Masse erhalten, welche beispiellos bitter schmeckt, eigenthümlich riecht, bei —17° nicht verändert wird, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst, auf Platinblech mit russender Flamme vollständig verbrennt und welche bei der Elementar-Analyse nach der Formel $C^{48}H^{84}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden wurde, so dass man Ivain als durch Verbindung von 1 Atom Ivaol mit 2 Atomen Wasser entstanden betrachten könnte.

3. *Achillein* erscheint nach der oben angeführten Art gewonnen als eine amorphe braunrothe und spröde Masse, welche eigenthümlich riecht, sehr, aber nicht unangenehm bitter schmeckt, an der Luft ausserordentlich rasch durch Anziehen von Wasser erweicht, sich sehr leicht und mit weingelber Farbe in Wasser löst, von absolutem Alkohol aber schwer, jedoch um so viel leichter, ja wasserhaltiger derselbe ist, aufgelöst wird. Die Lösungen reagiren deutlich alkalisch, beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelt es Ammoniak, und bei der Elementar-Analyse wurde es nach der Formel $C^{40}H^{76}N^{2}O^{30}$ zusammengesetzt gefunden. Es ist also augenscheinlich eine organische Base, und v. Planta erkennt darin das von Zanon (Jahresb. für 1845 S. 32 — Ausführlicheres darüber in den „Annal. der Chemie und Pharmac. LVIII, 21) als Bestandtheil von Achillea Millefolium aufgestellte und beschriebene, aber bisher als problematisch kaum beachtete Achillein so bestimmt, dass er einige von Zanon anders angegebene Eigenschaften einer nicht völligen Reindarstellung von Demselben zuschreibt (vergl. „Achillea Millefolium" gleich nachher). Zur Bereitung und Untersuchung von Salzen hat v. Planta noch keine genügende Menge des Achilleins erzielen können, und gibt er nur noch Folgendes von demselben an:

Die Lösung des Achilleins im Wasser verliert durch Chlor ihre gelbliche Farbe; weder Gerbsäure und Eisenvitriol noch Bleizucker und Bleiessig zeigen eine Reaction damit, und Ammoniakliquor löst das Achillein auf, die Lösung verliert an der Luft alles Ammoniak, während sich eine flockige Masse abscheidet, die etwas schwerer löslich ist als das ursprüngliche Achillein. Kocht man das Achillein anhaltend mit starker Kalilauge, so findet ein starkes Aufschäumen statt mit Entwickelung eigenthümlich riechender

Dämpfe. Von Aether wird das Achillein nicht aufgelöst, wie auch Zanon ergibt, allein nach demselben sollte auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure sogleich Lösung darin erfolgen; als v. Planta diesen Versuch mit Schwefelsäure anstellte, bildete sich jedoch unter dem Aether eine wässrige Schicht, worin Alkohol einen krystallinischen Niederschlag erzeugte (war dieser schwefelsaures Achillein?).

Das Achillein erscheint endlich als ein Glucosid, denn als v. Planta die Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure versetzte und anhaltend kochte, schied sich, unter Erzeugung von Zucker, Ammoniak und eines flüchtigen, aromatisch riechenden Körpers, ein dunkelrothes Pulver ab, welches v. Planta

Achilletin nennt und nach der Formel $C^{22}H^{34}NO^{8}$ zusammengesetzt fand, Dieses Product war als Pulver geschmacklos, schmeckte aber in weingeistiger Lösung gewürzhaft. Von Wasser wurde es nicht und von Alkohol nur schwer gelöst.

4. *Moschatin* ist ebenfalls amorph, kaum hyroscopisch, schmeckt aromatisch bitter, löst sich kaum in kaltem und mehr in heissem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten wieder als Pulver ab. Enthält das Wasser Achillein, so löst es sich leichter darin auf. Von Alkohol wird es auch nur schwer aufgelöst. Bei der Analyse wurde es nach der Formel $C^{42}H^{54}NO^{14}$ zusammengesetzt gefunden.

In der Asche hat v. Planta viele Salze von Alkalien gefunden; hauptsächlich von Kohlensäure und Chlor, aber wenig von Schwefelsäure, dann viel kohlensauren Kalk, wenig Magnesia, Phosphorsäure und Kohle.

v. Planta will das chemische Studium der organischen Bestandtheile weiter fortsetzen. Die Procente derselben hat er nicht bestimmt.

Achillea Millefolium. Aus dem vorhergehenden Artikel folgt, dass die Schafgarbe wirklich den eigenthümlichen Körper enthält, welchen Zanon *Achillein* nannte, und dass derselbe als eine organische Base auftritt, die erste also, welche in der so ausgedehnten Familie der Synanthereen erkannt worden ist. v. Planta findet das Vorkommen in beiden Achillea-Arten nur in so fern eigenthümlich, als die Achillea moschata auf eisigen Gebirgen von 5000 Fuss Seehöhe, die Achillea Millefolium dagegen in heissen Thälern des Tieflandes wächst, und er hält sich überzeugt, dass die letztere Synantheree die erstere wegen ihres zugleich ätherischen Characters niemals übertreffen werde. Aber wenn v. Planta schliesslich die Iva und Schafgarbe in Betreff der wirksamen Bestandtheile mit der Belladonna und dem Stechapfel parallelisirt, weil er in den beiden letzten Solaneen den giftigen Bestandtheil als identisch nachgewiesen habe (Jahresb. für 1850 S. 24), so ist ein solcher Vergleich wohl nicht ganz zutreffend, indem diese beiden Solaneen verschiedenen Gattungen angehören, und ausserdem erscheint die Identität von Atropin und Daturin nach den Versuchen von

Schroff (Jahresb. für 1852 S. 133) noch etwas fraglich; denn wären sie chemisch wirklich identisch, so würden sie wegen der wohl ähnlichen, aber ungleich intensiven Wirkungen nur isomerische Körper betreffen, deren Isomorphismus nicht auf chemischem Wege, sondern nur durch die Wirkungen nachzuweisen wäre.

Matricaria Chamomilla. Ein ungenannter Apotheker (Wittstein's Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XIX, 590) macht darauf aufmerksam, dass im Handel auch *geschwefelte Kamillen* vorkommen. Derselbe hatte Ende des Jahrs 1869 mehrere Posten von Kamillen bezogen, wovon einer, den er viel theuer wie gewöhnlich bezahlt hatte, ein so schönes Ansehen besass, dass er ihn zurückstellte, um weniger schön aussehende Kamillen damit aufzubessern. Auf den Betrug wurde er nicht eher geführt, als bis er an einen Kunden von den vermeintlich schönen Kamillen abgegeben hatte und dieser sie ihm zum Umtausch und mit dem Bemerken wieder zurücksandte, dass sie einen im Geruch und Geschmack zu schwachen Thee gäben. Von dieser schlechten Beschaffenheit überzeugte er sich dann selbst, und da die Kamillen einen sauer reagirenden Auszug gaben, worin Chlorbarium allmälig einen weissen Niederschlag erzeugte, so schliesst er daraus, dass sie geschwefelt worden seyn könnten, wiewohl er es dahin gestellt seyn lässt, ob die Kamillen nicht auch natürlich ein schwefelsaures Salz enthalten könnten, und bemerkt daher Wittstein in einer angehängten Notiz dazu, dass eine Entscheidung darüber hätte erzielt werden können, wenn man aus den fraglichen Kamillen mit kaltem Wasser einen Auszug bereitet, diesen in derselben Weise, wie beim Hopfen (Jahresb. für 1857 S. 29) mit Zink und Salzsäure behandelt haben würde, indem sich aus der vorhandenen schwefligen Säure und dem nascirenden Wasserstoff dann ausser Wasser der leicht nachweisbare Schwefelwasserstoff entwickelt hätte.

Vaccineae. Vaccineen.

Vaccinium vitis idaea. In den Blättern dieser Ericee hat Claassen (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 297) einen neuen Bitterstoff gefunden und

Vacciniin genannt. Diese Entdeckung hatte er schon 1866 vor seiner Uebersiedlung nach Nordamerika gemacht, worauf er dann in der neuen Heimath die eigentliche Untersuchung fortsetzte. Um diesen neuen Körper zu isoliren, kocht man die zerkleinerten Blätter mit Wasser und Kalkmich aus, klärt die Abkochung, fällt mit Bleizucker, filtrirt, entfernt aus dem Filtrat überschüssiges Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder, verdunstet das Filtrat bis zur Syrupconsistenz und stellt den Rückstand ruhig. Nach einigen Tagen hat sich dann daraus das Vacciniin reichlich in Krystallen abgeschieden. Man lässt nun die Mutterlauge auf Leinwand von den Krystallen ablaufen, presst den Rest ab, und rei-

nigt die nun schon fast farblosen Krystalle durch Auflösen in heissem Wasser, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Krystallisiren. Die Blätter liefern davon etwa 1 Procent.

Das Vacciniin bildet farblose, sechsseitige und anscheinend rhombische, zweiseitig zugespitzte und zum Theil büschelförmig vereinigte Prismen, ist geruchlos, schmeckt bitterlich, löst sich kaum in Aether, aber leicht in Wasser und in Alkohol, im heissen Wasser selbst so reichlich, dass eine siedend gesättigte Lösung darin beim Erkalten zu einem Brei erstarrt. Die Lösung reagirt neutral und wird weder durch Bleiessig noch durch Gerbsäure gefällt. Es schmilzt beim Erhitzen zu einem klaren Liquidum und wird in stärkerer Hitze verkohlt. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt es kein Ammoniak, und enthält es daher keinen Stickstoff.

Scrophularinae. Scrophularineen.

Digitalis purpurea. Eine vollständige und chronologisch angeordnete Uebersicht aller der chemischen Arbeiten, welche mit dem Purpurfingerhut auf seine Bestandtheile bis zur gegenwärtigen Zeit ausgeführt worden sind, ist von Ludwig (Archiv der Pharmac. CXCIV, 22—70 und 127—159) bearbeitet und herausgegeben worden. Die Arbeiten bis zum Jahr 1843 haben natürlich nur noch eine historische Bedeutung, und da alle späteren Untersuchungen immer in diesen Jahresberichten ausführlich mitgetheilt worden sind, so kann ich hier auf diese interessante chemische, alles Geschehene wieder in Erinnerung bringende Monographie der Digitalis einfach hinweisen.

Rhinanthus Alectorolophorus. Die in dem Jahresb. für 1868 S. 165 angekündigte weitere Untersuchung des in dem Samen dieser *Glitscher* genannten Pflanze entdeckten

Rhinanthins ist von Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCII, 199) ausgeführt und mitgetheilt worden.

Der Abhandlung darüber lässt derselbe eine in medicolegaler Beziehung beachtenswerthe Beschreibung der Verhältnisse vorangehen, welche die chemische Untersuchung des Glitschersamens von seiner Seite veranlasst hatten, so wie Alles, was die Literatur in dieser Hinsicht über den genannten Samen bereits darbietet.

Ludwig war nämlich beauftragt worden, ein Brod und den zu dessen Bereitung verwandten Roggen zu untersuchen, ob ein für die Gesundheit schädlicher Körper darin enthalten sey. Das *Brod* war ziemlich hart, porös, ins Violettschwarze sich ziehend, rothbraun und auf dem Bruch gummiartig glänzend. Der *Roggen* enthielt 97,295 Proc. wahre Roggenkörner, 0,062 Proc. Waizenkörner, 0,231 Proc. Gerstenkörner und 1,415 Proc. Glitschersamen, und die übrigen Procente waren Samen von Agrostemma Githago, Galium Aparine, Vicia sativa, Eryngium campestre etc., so wie auch Steinchen, Erdklümpchen, Mäusekoth. Aus seinen Versuchen mit

beiden Gegenständen sah Ludwig sich berechtigt, zu erklären, dass das Brod keine für die Gesundheit geradezu giftige Bestandtheile enthalte, und dass das Brod seine ungewöhnliche Farbe und widerliche Beschaffenheit dem Glitschersamen verdanke.

Das Speciellere darüber und über die dann folgende sehr ausführlich beschriebene Bereitung des Rhinanthins aus dem Glitschersamen muss ich hier noch der Nachlese in der Abhandlung anheimstellen, aber ich will noch mittheilen, was Ludwig über das Rhinanthin hinzufügt.

Ueber die Eigenschaften und Reactionen des Rhinanthins hat Ludwig den davon schon früher angegebenen Verhältnissen keine andere hinzugefügt, aber er hat es analysirt und die Verwandlungsproducte untersucht, welche es als ein Glycosid durch Säuren liefert.

Bei 3 Elementar-Analysen bekam er die folgenden nicht ganz übereinstimmenden Resultate:

Kohlenstoff	44,06	46,01	47,94
Wasserstoff	7,64	8,05	7,57
Sauerstoff	48,30	45,94	44,49

Das dazu angewandte Rhinanthin war bei +100° getrocknet worden, wobei die Krystalle desselben nach einem Mittel von 3 Versuchen 10,7 Proc. Wasser verloren. Ludwig nimmt nun an, dass die dritte Analyse das genaueste Resultat für das entwässerte Rhinanthin gegeben habe und dieses der Formel $C^{58}H^{104}O^{40}$ entspreche, in Folge dessen annähernd die erste Analyse zu der Formel $C^{68}H^{104}O^{40}+6HO$ und die zweite zu der Formel $C^{58}H^{104}O^{40}$ $+4HO$ führe (entweder sind also die Trocknungen oder die Analysen nicht richtig gemacht). Die 10,7 Proc. Wasser, welche das Rhinanthin bei +100° verlor, berechnet Ludwig nicht zu 9, sondern mit der Annahme, dass dasselbe noch etwas hygroscopisches Wasser enthalten haben könne, zu 8 Atomen und drückt das krystallisirte Rhinanthin daher mit der Formel $C^{58}H^{104}O^{40}+8HO$ aus.

Bei der Behandlung des Rhinanthins mit Salzsäure färbte sich die Lösung darin bald braun und darauf schieden sich aus derselben reichlich schwarzbraune Flocken ab, welche nach dem Sammeln und Trocknen eine humusartige Beschaffenheit zeigten und welche Ludwig als ein Spaltungsproduct von dem Rhinanthin betrachtet, das er

Rhinanthogenin nennt. Zwei mit bei +100° getrockneter Substanz ausgeführte Elementar-Analysen gaben sehr verschiedene Resultate:

Kohlenstoff	59,71	70,58
Wasserstoff	6,11	7,01
Sauerstoff	34,18	34,18

nach welchem ersteren Ludwig die Formel $C^{14}H^{16}O^{6}$ und letzteren die Formel $C^{34}H^{40}O^{8}$ berechnet, wovon er diese letztere ohne Weiteres annimmt.

In der von diesem Rhinanthogenin abgeschiedenen Flüssigkeit fand Ludwig einen syrupförmigen Zucker und diesen bei der Ele-

mentar-Analyse nach der ungewöhnlichen Formel $C^{12}H^{36}O^{18}$ zusammengesetzt, in Folge dessen er die Spaltung des Rhinanthins mit der folgenden Gleichung vorstellt:

$$\frac{C^{58}H^{104}O^{40}}{4HO} = \frac{C^{34}H^{40}O^{8}}{2C^{12}H^{36}O^{18}}$$

Aus diesen Resultaten zieht Ludwig den Schluss, dass das farblose und krystallisirte Rhinanthin ein wahres Glycosid sey, welches alle Eigenschaften eines *echten Extractivstoffs* in sich vereinige, weil man daraus bei seiner Behandlung mit Salzsäure plötzlich einen schwarzbraunen humusartigen Körper hervortreten sehe etc. — —!

Bignoniaceae. Bignoniaceen.

Catalpa syringaefolia Sims. (Bignonia Catalpa C.). In der häufig für giftig erklärten Rinde eines schönen, Catalpa bignonoides genannten, gewiss aber wohl nur den Catalpa syringaefolia betreffenden Baums in den südlichen Staaten von Nordamerika, von dem früher die Früchte „Siliquae Catalpae" gegen Asthma gebraucht wurden, hat Rau (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 204) einen krystallisirbaren Bitterstoff entdeckt und

Catalpin genannt. Die Rinde, der man auch werthvolle antiperiodische Wirkungen zuschreibt, besteht aus einem korkigen Periderma und einem milchweissen, übelriechenden und sehr widrig bitter schmeckenden Bast, welcher mehrere markige Schichtungen darbietet, die durch zähe Faserlager von einander getrennt sind, in Folge welcher derselbe schwer zu zerkleinern ist. Für die Bereitung des Catalpins wählte Rau nur den Bast; derselbe wurde getrocknet, zerkleinert und mit starkem Alkohol extrahirt; der filtrirte Auszug war dunkel bernsteinfarbig, roch und schmeckte wie die Rinde, wies durch Eisenchlorid einen Gehalt an Gerbsäure aus und gab beim Verdunsten ein weiches Extract. Dieses Extract wurde dann mit Aether so oft wiederholt behandelt, bis sich derselbe nicht mehr färbte; die vereinigten Aetherauszüge lieferten beim Verdunsten ein gleichförmiges, dunkelbraunes, äusserst widrig schmeckendes, sauer reagirendes und mit Wasser nur eine trübe Mischung bildendes Extract. Durch Auflösen dieses Extracts in wasserhaltigem Alkohol, Kochen der Lösung mit frisch gefälltem Bleioxyd und Filtriren wurde ein strohgelbes, neutrales, sehr bitter schmeckendes und weder durch Alkalien noch durch Kaliumquecksilberjodid fällbares Filtrat erhalten, welches beim Verdunsten ein gelbes und in Wasser unlösliches Extract gab, das zwar den bitteren, aber nicht den eigenthümlichen ekelerregenden Geschmack der Rinde besass.

Als aber nun das so eben erwähnte und abfiltrirte Bleioxyd mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann mit starkem Alkohol ausgekocht, die Abkochung filtrirt und freiwillig verdunsten gelassen wurde, so setzten sich daraus farblose, glänzende, vierseitige Tafeln ab, welche den Catalpin genannten Körper betreffen.

Dieses Catalpin ist unlöslich in Wasser, verdünntem Alkohol, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber reichlich löslich in Aether und in Chloroform. Es schmeckt höchst widrig und bitter, reagirt neutral, und ist also ein indifferenter Bitterstoff. Es schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech, verkohlt dann und die zurückbleibende Kohle lässt sich völlig einäschern. Eine Analyse und andere Reactionen hat Rau damit noch nicht ausgeführt.

Convolvulaceae. Convolvulaceen.

Convolvulus Purga. Aus hühnereigrossen *Jalapenknollen* hat Schwabe (Archiv der Pharmac. CXCII, 161) im Jahre 1864 nur 7,67 und aus schon früher eingekauften 100 bis 150 Grammen schweren Jalapenknollen im Jahre 1868 dagegen 14 Proc. Jalapenharz erhalten, und er erblickt darin eine von Jahr zu Jahr zunehmende Verschlechterung der Jalapa des Handels.

Ipomoea simulans ist nach Hanbury (Pharm. Journ. and Transact. 1 Ser. XI, 848) diejenige neue Convolvulacee, welche die im Jahresberichte für 1867 S. 58 erwähnte

Radix Jalapae de Tampico liefert, welche Guibourt „gefingerte Jalapa“ genannt und vermuthungsweise der „Convolvulus mesitlanica“ zugeschrieben hat.

Auf Hanbury's Veranlassung gelang es den vereinten Bestrebungen des Preuss. General-Consuls Beneke in Mexiko und des Preuss. Vice-Consuls Finck in Cordova zunächst zu erfahren, dass die fragliche Stammpflanze dieser Jalapa in dem mexikanischen Departement *Guanaxuato* in der Nähe von San Luis de la Paz auf den *Sierra Gorda* genannten Anden in einer kalten Region und in einer Seehöhe von 8000 Fuss wachse, und dass die davon eingesammelten Wurzelknollen durch Indianer unter dem Namen „Purga de Sierra Gorda“ dem Hafen von Tampico zugeführt würden, und später auch frische Knollen dieser Winde an Hanbury zu einer wissenschaftlichen Bearbeitung zu befördern, welche aber erst in dritter Sendung in Hanbury's Hände kamen, nachdem die beiden ersten Sendungen auf der mexikanischen Post gestohlen worden waren.

Unter den im Juni angekommenen Knollen zeigte sich noch einer lebensfähig und wurde er daher in einem Gewächshause sogleich eingepflanzt und sorgfältig gepflegt. Derselbe begann bald zu treiben und eine kräftige Pflanze zu entwickeln, welche schon im October blühte, später aber keine reife Samen hervorbrachte, mit der aber Hanbury in den Stand gesetzt war, zu entscheiden, dass sie eine bis dahin den Botanikern noch unbekannte Ipomoea-Art betrifft, welche er wegen ihrer grossen Aehnlichkeit im Habitus mit der Ipomoea Purga (Convolvulus Purga *Wenderoth*) mit Ipomoea simulans bezeichnet.

Hanbury hat diese neue Winde auch botanisch characterisirt und von ihr in seiner Original-Abhandlung darüber, welche in den „Proceedings of the Linn. Soc. Journ. Bot. XI, 279“ erschienen ist, eine Abbildung gegeben.

Flückiger (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 11) hält die Identität der Guibourt'schen „gefingerten Jalapa“ mit dieser

Tampico-Jalapa noch nicht für entschieden und gibt von dieser Tampico-Jalapa noch das Folgende an:

Nach ihrem Aussehen hält sie zwischen den Knollen von Convolvulus Purga nnd Conv. Orizabensis gewissermaassen die Mitte. Sie besitzt nämlich weniger auffallende Zonen von Milchsaftgefässen, aber zahlreichere Gefässbündel wie die officinelle Jalapa. Diese Gefässbündel bilden jedoch durchaus nicht feste umfangreichere Holzbündel und bedingen keineswegs einen fasrigen Bruch. Da und dort zeigen freilich einzelne Stücke eine fadige Structur, aber man überzeugt sich bald, dass dieselbe vielmehr auf starkes Einschrumpfen weicher Gewebetheile in der Längenrichtung als auf eigentliches Holzprosenchym zurückzuführen ist. Die Tampico-Jalapa hat eine rübenförmige Gestalt und eine geringe specifische Schwere, ist bis über 10 Centimeter lang und 1 bis 5 Centimeter dick. Gleichwie Umney (Jahresb. für 1867 S. 59) ist auch Flückiger der Ansicht, dass diese Tampico-Jalapa nicht für die officinelle Vera-Cruz-Jalapa angewendet werden dürfe. Nach Umney wissen wir auch schon, dass diese Jalapa weniger Harz enthält und dass sich dasselbe völlig in Aether löst. Die von Spirgatis (Jahresb. für 1866 S. 66) versprochene chemische Untersuchung dieses Harzes ist von demselben ausgeführt und in „Buchn. N. Repert. XIX, 452“ mitgetheilt worden. Den eigenthümlichen harzartigen Bestandtheil darin hat derselbe

Tampicin genannt und nach der Formel $C^{68}H^{108}O^{28}$ zusammengesetzt gefunden, wodurch er sich also sowohl vom Convolvulin $= C^{62}H^{100}O^{32}$, als auch von Jalapin, Scammonin und Turpethin (welche bekanntlich alle 3 nach der Formel $C^{68}H^{112}O^{32}$ zusammengesetzt und die beiden ersten auch identisch sind, das letztere davon aber isomerisch verschieden ist — Jahresb. für 1864 S. 52 —) schon sehr wesentlich abweichend zeigt, wiewohl er im Uebrigen ganz analoge chemische Verhältnisse besitzt.

In Betreff der Tampico-Jalapa als eine neue und von Pharmaceuten sehr strenge zu vermeidende Drogue gibt Spirgatis zunächst an, dass sie in der echten Vera-Cruz-Jalapa ähnlichen, ganzen, birnförmigen oder kugeligen, dunkelbraunen und schweren Knollen, aber auch in zerschnittenen Stücken von grösseren, leichteren und helleren Knollen vorkomme, dass ferner die ganzen Knollen zwar aussen meist weniger warzig und innen dunkler gefärbt seyen, wie die der echten Jalapa, dass aber darauf zur Unterscheidung davon kein grosses Gewicht zu legen sey, sondern dass hierzu vielmehr der Umstand eine grössere Bedeutung habe, dass den Knollen stets eine grosse Menge von bis 1/2 Fuss langen und bis 4 Zoll dicken, an beiden Enden verschmälerten, zuweilen

der Länge nach gespaltenen, leichten, aussen schwarzbraunen und runzlichen, und innen weissen mehligen Stolonen beigemischt sey, welche oft selbst die Hälfte der Drogue ausmachten. Wären diese letzteren daraus auch ausgelesen worden, so vermag das *Tampicin* in derselben durch seine Löslichkeit in Aether doch ganz bestimmt darüber zu entscheiden, denn wiewohl die Knollen von Convolvulus Orizabensis, C. Turpethum und C. Scammonia einen ebenfalls in Aether löslichen Körper enthalten, so sind sie doch in ihrer Beschaffenheit davon wesentlich verschieden.

Das Tampicin wird erhalten, wenn man die Tampico-Knollen mit kaltem Wasser macerirend von Extractivstoffen befreit, dann mit Alkohol auszieht, den klar filtrirten Alkoholauszug durch Destillation von Alkohol befreit, die rückständige harzige Masse mit Wasser auskocht, dann wieder in Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet.

Das Tampicin ist eine farblose oder, wenn nicht ganz rein, gelbliche, amorphe, geruch- und geschmacklose, spröde, in Alkohol und Aether lösliche Masse, deren Lösung in diesen beiden Lösungsmitteln schwach sauer reagirt. Von Convolvulin ist es durch seine Löslichkeit in Aether verschieden, vom Jalapin, Scammonin und Turpethin dürfte es aber am sichersten nur durch eine chemische Elementar-Analyse zu unterscheiden seyn. Essigsäure löst das Tampicin leicht auf und verändert es beim Kochen nicht. Die Lösung in Alkohol wird fast durch keins der gewöhnlichen Metallsalze gefällt. Es schmilzt bei +130° und verkohlt und verbrennt dann beim stärkeren Erhitzen und Anzünden mit heller russender Flamme. Gegen Wärme ist es übrigens empfindlicher wie Convolvulin, indem es schon bei +100° sehr langsam und bei +130° rasch gelb und darauf später braun wird. Wie alle anderen eigenthümlichen Bestandtheile der Convolvulaceen löst es sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, bald schön roth und zuletzt braun werdender Farbe auf. Gegen Alkalien und alkalische Erden und verdünnte, nicht oxydirend wirkende Mineralsäuren verhält sich das Tampicin dem Convolvulin, Jalapin etc. chemisch ganz analog. Von Alkalien und alkalischen Erden wird es nämlich aufgelöst und wird nach kurzer Erwärmung durch Säuren nicht wieder ausgeschieden, weil es sich bei der Vereinigung mit den Basen und durch deren Einfluss 6 Atome Wasser incorporirt und damit in die in Wasser leicht lösliche

Tampicinsäure $= C^{68}H^{120}O^{34}$ übergeht, zu deren Herstellung man es in Barytwasser löst, die Lösung erhitzt, nach dem Erkalten den Baryt mit Schwefelsäure ausfällt, filtrirt, überschüssige Schwefelsäure mit Bleizucker abscheidet, überschüssiges Blei wieder durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtrirt, verdunstet und durch wiederholtes Lösen in Wasser, Filtriren und Verdunsten reinigt.

Die Tampicinsäure ist äusserlich der Convolvulinsäure ähnlich; sie bildet nämlich eine amorphe, gelbliche, glänzende, durchscheinende, spröde, geruchlose und säuerlich bitter schmeckende Masse, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, sich leicht in Was-

ser und Alkohol löst und damit stark sauer reagirende Lösungen bildet. Von Aether wird sie dagegen nur spurweise aufgelöst. Aus kohlensauren Salzen treibt sie Kohlensäure aus. Die Lösungen der Tampicinsäure werden durch die Salze von alkalischen Erden, von Silberoxyd, Cadmiumoxyd, Zinkoxyd und durch Platinchlorid nicht verändert, aber durch Bleizucker und Quecksilberchlorid weiss getrübt und durch Bleiessig reichlich und flockig weiss gefällt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt die Tampicinsäure mit heller Flamme ohne Rückstand.

Das Tampicin ist endlich ein Glucosid und spaltet sich ganz analog dem Convolvulin beim Behandeln mit nicht oxydirenden Mineralsäuren in Zucker und in eine fettartige Säure, welche Spirgatis

Tampicolsäure nennt und nach der Formel $C^{32}H^{64}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden hat, so dass sie also aus 1 Atom Tampicin mit 14 Atomen Wasser nach

$$\left.\frac{C^{68}H^{108}O^{28}}{14HO}\right\} = \left\{\frac{C^{32}H^{64}O^{6}}{6C^{6}H^{12}O^{6}}\right.$$

unter Austritt von 6 Atomen Traubenzucker erzeugt wird. Am einfachsten wird diese Säure erhalten, wenn man das Tampicin einige Tage lang mit Salzsäure digerirt, die dann theils in Flocken und theils in körnigen Massen ausgeschiedene Tampicolsäure mit Wasser wäscht, in Alkohol löst, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und krystallisiren lässt.

Man kann diese Säure aber auch (gleichwie die Convolvulinolsäure aus dem Convolvulin etc.) aus der Tampicinsäure und deren Salzen in ähnlicher Weise mit Salzsäure bereiten.

Die Tampicolsäure bildet schneeweisse mikroscopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche geruchlos sind, etwas scharf schmecken, sich leicht in Alkohol, aber schwerer in Aether lösen. Die Lösungen reagiren sauer. Sie schmilzt beim Erhitzen zu einer schwach gelblichen, ölartigen Flüssigkeit, welche Fettflecke auf Papier macht und beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen wird sie zersetzt und verkohlt unter Verbreitung eines weissen, Augen und Nase heftig reizenden Dampfs. Die Lösung in Alkohol vermag Kohlensäure aus ihren Salzen auszutreiben. Das tampicolsaure Natron krystallisirt in mikroscopischen Nadeln und Blättern, und das tampicolsaure Aethyloxyd in durchscheinenden rhombischen Tafeln.

Das Tampicin hat bei einigen therapeutischen Versuchen eine dem Convolvulin ähnliche, jedoch weniger sichere Wirkung hervorgebracht. Aber wenn auch die Wirkung einmal damit identisch befunden werden sollte, so erklärt Spirgatis die Anwendung der Tampico-Jalapa doch keineswegs für empfehlenswerth, indem, wenn der Preis derselben auch bereits um ²/₃ gegen den früheren niedriger geworden sey, das Tampicin doch wegen des geringen Gehalts und wegen der grösseren Menge von dem zu dessen Bereitung daraus nöthigen Alkohol theurer zu stehen kommen werde, wie das Convolvulin.

Convolvulus Scammonia. Im „Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 408“ wird die Prüfung eines in England eingeführten und angeblich schon in Smyrna aus der Wurzel dieser Winde zubereiteten

Resina Scammoniae mitgetheilt. Dieses Präparat war blass braun (daher wahrscheinlich mit Thierkohle behandelt worden), auf dem Bruch harzig und an den Kanten durchscheinend. Es enthielt 5,8 Procent Wasser. Aether löste davon 91,4 Proc. auf und liess nur 2,8 Procent darin unlöslicher Stoffe zurück. Es scheint also eine vorzügliche Waare zu seyn und dem von der British Pharmacopoeia aus der Wurzel darzustellenden Präparat völlig zu entsprechen, Dasselbe soll auch im französischen Handel bekannt seyn. Der sehr hohe Preis soll seiner Aufnahme in London hinderlich seyn. Jedenfalls muss aber das bisherige Scammonium, bekanntlich eine wenigstens sehr unreine Waare und meist mannichfach verfälscht, durch ein solches Präparat ganz verdrängt werden (Jahresb. für 1868 S. 67).

Solaneae. Solaneen.

Solanum tuberosum. An die im Jahresberichte für 1863 S. 26 und für 1864 S. 55 über das Vorkommen von Solanin in Kartoffeln gemachten Mittheilungen von Haaf schliesst sich eine neue Erfahrung von Vieth (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIII, 79). Eine Suppe, welche von Kartoffeln zubereitet worden war, die in einem Keller vom Herbst bis zum Januar im Haufen an einer gegen Licht und Wärme schlecht geschützten Stelle gelegen und noch keine Keime entwickelt hatten, schmeckte mehrere Stunden lang anhaltend ekelhaft bitter und kratzend. Die Kartoffeln waren sogenannte rothe, sahen noch ganz gesund aus; zeigten aber auf dem Durchschnitt unter der rothen Schale eine etwa 1/4 Zoll dicke, nach aussen intensiv und nach innen etwas heller werdende *grüne* Schicht. Als diese grüne Schicht herausgeschnitten und dann untersucht wurde, stellte sie ziemlich entschieden einen Gehalt an *Solanin* heraus, welches als Ursache der erwähnten unangenehmen Eigenschaften angesehen werden musste. (Wiewohl die Kartoffeln noch keine Keine entwickelt hatten, so musste in ihnen doch eine Vegetation begonnen und dabei schon eine Bildung von Solanin stattgefunden haben, indem aus Haaf's Erfahrungen sehr deutlich zu folgen scheint, dass völlig reife Kartoffeln ganz frei von Solanin sind, aber nicht, so lange sie noch vegetiren oder wenn sie nach der Reife ihre Propagation wieder beginnen).

Nicotiana Tabacum. Bekanntlich hat Vogel (Jahresber. für 1858 S. 30; für 1866 S. 185 und für 1867 S. 60) den schon vor ihm erkannten Bestandtheilen des Dampfes von Taback beim Rauchen sowohl Schwefelwasserstoff als auch Blausäure hinzugefügt und die letztere durch mehrere Reactionen erkannt:

a. durch Erzeugung von Berlinerblau, indem er den Tabacksrauch durch Kalilauge leitete, dieselbe dann mit einer Eisenoxydoxydullösung und mit Salzsäure versetzte;

b. durch Bildung von Isopurpursäure mittelst Pikrinsalpetersäure in etwas Natronlauge, durch welche der Dampf von Taback geleitet war;

c. durch Hervorbringung von Schwefelcyaneisen (Buchn. N. Repert. XVIII, 26), indem er den Tabackrauch durch starke Kalilauge streichen liess, diese dann durch Salzsäure neutralisirte, hierauf mit Schwefelammonium versetzte, zur Trockne verdunstete, den Rückstand in Alkohol löste und die filtrirte Lösung mit etwas Eisenchlorid versetzte, wobei sie sich blutroth färbte. — Da sich schon eine bis fast zur Farblosigkeit mit Alkohol verdünnte Lösung von Eisenchlorid durch einströmenden Tabacksdampf roth färbt und diese Färbung auch durch Tabacksdampf auf weissem Löschpapier, welches mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid imprägnirt worden ist, hervorgebracht wird, so ist Vogel selbst zu der Annahme geneigt, dass der Tabacksdampf nicht Blausäure, sondern Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalte; und

d. durch die blaue Färbung, welche nach Desaga, Schaer und Schönbein (Jahresb. für 1868 S. 437 und 1869 S. 443) ein Streifen von weissem Papier annimmt, wenn man ihn mit einer Lösung von 3 Theilen Guajacharz in 100 Theilen Alkohol tränkt, trocknet und unmittelbar vor der Anwendung in eine Lösung von 1 Theil Kupfervitriol in 100 Theilen Wasser taucht und dann in den Dampf von Taback hält.

Ich erinnere hier an *alle* Beweise, welche Vogel seiner Annahme von Blausäure im Tabacksrauch zu Grunde gelegt hat, indem Poggiale & Marty (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Sér. XI, 216) dieselbe einer experimentellen Prüfung unterzogen haben, wie es scheint, in der Meinung, dass Vogel nur die unter d angeführte Reaction auf Blausäure gemacht habe (wenigstens haben sie die 3 übrigen als von Vogel angestellt nicht citirt) und dieselbe vielleicht ein illusorisches Resultat liefern könnte, so dass zum Nachweise noch andere Reactionen zu Hülfe gezogen werden müssten.

Poggiale & Marty liessen 200 Grammen Taback in einer grossen irdenen Thonpfeife langsam und wie beim Rauchen verglimmen und den Dampf mittelst eines Aspirators durch 3 Portionen eines gut abgekühlten Wassers der Reihe nach streichen, um dann alle 3 Portionen auf Blausäure zu prüfen. Von den absorbirten Producten enthielt natürlich die vorderste Wasserportion am meisten und die dritte letzte am wenigsten. Zunächst wurde nun jener Versuch mit dem Guajacpapier angestellt, indem sie dasselbe dicht über alle 3 Wasserportionen hielten und in der That wurde dasselbe blau, rasch über der ersten und am langsamsten über der dritten. Vogel hatte also richtig beobachtet, aber P. & M. schreiben diese Reaction dem abdunstenden Ammoniak zu, welches sie in allen 3 Wasserportionen fanden, indem sie in den-

selben keine andere Reaction auf Blausäure hervorzubringen vermochten, weder mit salpetersaurem Silberoxyd, noch durch die nach Vogel unter c angeführte und in ähnlicher Art versuchte Erzeugung von Schwefelcyanammonium und durch Behandlung mit rothem Quecksilberoxyd etc. Sie schliessen daher ihre Mittheilung mit den Behauptungen:

a) Der Dampf von verglimmendem Taback enthält keine Blausäure, und

b) Die Prüfung mit dem Schönbein'schen Guajacpapier ist illusorisch und gestattet keine sichere Nachweisung der Blausäure. (Vrgl. auch Leube im Jahresb. für 1869 S. 443).

Hyoscyamus niger et albus. Ueber die Vertheilung des Stickstoffs im schwarzen und weissen Bilsenkraut in den verschiedenen Entwickelungsstadien dieser beiden Solaneen hat Thorey (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 129—142) seine schönen, im vorigen Jahresberichte S. 55 und 305 referirten Untersuchungen wiederholt und ausgedehnter verfolgt, wobei er im Allgemeinen dieselben Resultate, welche ich bereits mitgetheilt habe, erhalten und dieselben weiter zu begründen Gelegenheit fand. Da der Gegenstand dieses Mal so ganz in das Gebiet der chemischen Pflanzen-Physiologie gehört, so muss ich hier darauf hinweisen.

Hyoscyamus niger. Aus den *Bilsensamen* hat Höhn (Archiv der Pharmacie CXCI, 215) das Hyoscyamin darzustellen und darauf die Zusammensetzung desselben zu erforschen gesucht, so wie auch einige andere dabei erhaltene Bestandtheile der Samen näher characterisirt.

Zur Isolirung des *Hyoscyamins* wandte er im Wesentlichen das von Kemper (Jahresb. für 1866 S. 268) als zweckmässig erkannte Verfahren an. Der getrocknete und gepulverte Same wurde 2 Mal nach einander mit 90volumprocentigem Alkohol digerirend ausgezogen, beide nach einander erhaltenen Auszüge filtrirt und jeder derselben getrennt weiter behandelt:

Der *erste* Auszug wurde destillirend von Alkohol befreit, das rückständige deutlich sauer reagirende Liquidum von der darin ausgeschiedenen gelblichbraunen und stickstoffhaltigen *Harzmasse* abgegossen, ruhig gestellt, das dabei sich absondernde *fette Oel* getrennt, dieses Oel noch 3 Mal mit heissem Wasser ausgeschüttelt und die Auszüge mit der von dem Oel getrennten wässrigen Flüssigkeit vermischt. Dieselbe wurde dann auf einem Wasserbade so weit verdunstet, dass sie von 5450 Grammen der Samen (welche der Apotheker Geheeb in Geisa, Provinz Eisenach, dazu geliefert hatte) nur noch 500 Grammen betrug, alsdann durch ein befeuchtetes Filtrum geklärt, mit Kalilauge alkalisch gemacht und 3 Mal nach einander mit 250 Grammen Chloroform gehörig ausgeschüttelt. Nun wurden die 3 Chloroform-Auszüge vermischt, durch wiederholtes Schütteln mit heissem Wasser gereinigt, das Chloroform grössten Theils destillirend und zuletzt auf einem

Schälchen verdunsten gelassen, wobei von den 5450 Grammen Samen nur 1 Gramm eines Hyoscyamins zurückblieb, welches gelb gefärbt und zähe war, widrig betäubend roch und sonst alle von Geiger für das Hyoscyamin angegebenen Reactionen besass, aber auch beim längeren Stehen über Schwefelsäure nicht krystallinisch wurde, sondern erst nach dem Auflösen in verdünntem Weingeist und freiwilligem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in mikroscopischen, gelben und sternförmig gruppirten Krystallnadeln auftrat. Bei der weiter reinigenden Behandlung blieben davon jedoch nur 0,5 Grammen eines schwach gelblichen und (weder für sich noch als salzsaures Salz) nicht mehr krystallisirbaren Hyoscyamins übrig, indem Höhn daraus einen neuen Körper. welchen er *Hyoscerin* nennt, in der Weise abgeschieden bekam, dass er das rohe Hyoscyamin in wenig Chloroform löste und die Lösung mit Salzsäure-haltigem Wasser ausschüttelte, worauf das Chloroform beim Verdunsten das Hyoscerin rein zurückliess, während das Salzsäure-haltige Wasser das Hyoscyamin enthielt und dieses daraus durch Versetzen mit kohlensaurem Kali, Ausschütteln mit mit Chloroform und Verdunsten in der erwähnten unkrystallisirbaren Form erhalten wurde.

Die vorhin erwähnte, 500 Grammen betragende und nach dem Versetzen mit Kalilauge 3 Mal mit Chloroform schüttelnd extrahirte, wässrige Flüssigkeit schied ferner beim Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction dunkel gefärbte und bald pflasterartig zusammensinkende Flocken aus, wobei sich auch ein Geruch nach Buttersäure bemerklich machte, und nach Abfiltration jener Flocken erzeugte Gerbsäure einen nicht unbedeutenden gelblichweissen Niederschlag, welcher, wenn er nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser in Alkohol gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd versetzt zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt wurde, einen Auszug lieferte, der beim langsamen Verdunsten (wobei sich auch einige Krystalle bemerklich machten, die aber wegen zu geringer Menge nicht abgeschieden werden konnten) eine schwach gelbliche, zähe Masse zurückliess, welche zur weiteren Reinigung nochmals gelöst, mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag wie vorhin durch kohlensaures Bleioxyd zersetzt, verdunstet und durch Alkohol wieder ausgezogen wurde, nach dessen Verdunstung sie nun nur noch gelblich blieb und den Körper betrifft, welchen Höhn *Hyoscypikrin* genannt hat.

In der erwähnten, nach Buttersäure riechenden, mit Gerbsäure ausgefällten und wieder abfiltrirten Flüssigkeit hat Höhn einen geringen Gehalt an *Buttersäure* und auch an *Methylamin* durch weitere Versuche nachgewiesen.

Der *zweite* Auszug der Samen mit Alkohol wurde ebenso, wie der erste behandelt und gab auch anfangs ähnliche Resultate, nämlich beim Abdestilliren des Alkohols schön gelbgefärbtes *Harz* in ansehnlicher Menge und auf der rückständigen Flüssigkeit abgesondertes *fettes Oel*, welche den vorhin erhaltenen Portionen der-

selben zugefügt wurden. Aus der davon abgeschiedenen wässrigen Flüssigkeit wurden nach dem Versetzen mit Kalilauge durch Ausschütteln mit Chloroform und Verdunsten desselben 0,8 Grammen Hyoscyamin erhalten, welches nach nochmaligem Auflösen in Chloroform, Ausschütteln mit Salzsäure-haltigem Wasser, Versetzen desselben mit Kalilauge, Ausschütteln mit Chloroform und Verdunsten desselben fast farblos, aber nicht krystallisirt auftrat.

Das aus beiden Alkohol-Auszügen gewonnene fette Oel (6- bis 700 Grammen) reagirte sauer und vermuthete daher Höhn, dass dasselbe Hyoscyamin zurückgehalten haben könne, und vermochte er daraus auch in der That noch ziemlich viel auf die Weise zu isoliren, dass er es mehrere Male nach einander mit heissem und stark Salzsäure-haltigem Wasser tüchtig ausschüttelte, die von dem Oel durch ein befeuchtetes Filtrum abgeschiedenen sauren Flüssigkeiten mit kohlensaurem Natron versetzte, das dadurch freigemachte Hyoscyamin mit Chloroform schüttelnd auszog, darauf das beim Verdunsten desselben zurückbleibende Hyoscyamin, etwa 1 Gramm betragend, zur weiteren Reinigung nochmals in Chloroform auflöste und daraus in der vorhin angeführten Art wieder abschied. Auf diese Weise waren aus dem zweiten Alkoholauszuge der 5450 Grammen Bilsensamen und aus dem Oel 1,5 Grammen Hyoscyamin gewonnen.

Endlich bekam Höhn aus dem mit Alkohol erschöpften Samen dadurch noch 0,45 Grammen Hyoscyamin, dass er denselben mit Wasser, dem 1 Proc. Schwefelsäure zugesetzt worden war, digerirend extrahirte, den abgepressten und filtrirten Auszug mit Ammoniak neutralisirte, zur Syrupconsistenz verdunstete und dabei das weggehende Ammoniak öfter ersetzte, das dickliche Liquidum mit angesäuertem Alkohol auszog, den filtrirten Auszug wieder mit Ammoniak neutralisirte, den Alkohol abdestillirte, das zurückbleibende braune Liquidum mit Ammoniak versetzte und nun mit Chloroform schüttelte, wodurch aber noch eine sich nicht scheidende Emulsion gebildet wurde, so dass dieselbe wieder abdestillirt und verdunstet, alsdann nochmals mit Alkohol ausgezogen und der filtrirte Auszug in der angeführten Art weiter behandelt werden musste, ehe das Hyoscyamin durch Schütteln mit Chloroform daraus ausgezogen erhalten werden konnte.

Alles an den 3 Orten erhaltene Hyoscyamin betrug zusammen etwa 3 Grammen oder 0,66 Proc. von dem Bilsensamen, wiewohl nur wenig, aber doch mehr, wie Andere erhalten haben. Bemerkenswerth ist die ansehnliche Menge von dem Hyoscyamin, welche das fette Oel zurückzuhalten vermag, und ist Höhn der Ansicht, dass man durch Auspressen oder Ausziehen des Oels mit Schwefelkohlenstoff die Operationen vielleicht sehr vereinfachen könne, um so mehr, da es bei dem Ausschütteln der Flüssigkeiten mit Chloroform leicht emulsionsartige Mischungen hervorruft, die nur dadurch vermieden werden, dass man die Flüssigkeiten nochmals verdunstet, den Rückstand in Alkohol löst, dabei zurückbleibende Körper (Schleim, Dextrin etc.) abfiltrirt, das Filtrat durch Ver-

dunsten von Alkohol befreit etc. — Selbstverständlich würde das durch Pressen und namentlich durch Schwefelkohlenstoff aus den zerstossenen Samen vorher entfernte fette Oel geprüft werden müssen, ob es frei von Hyoscyamin sey.

Die Beschreibung und Analyse des hierbei erhaltenen Hyoscyamins werde ich weiter unten in der Pharmacie unter den officinellen organischen Basen folgen lassen, hier aber vorführen, was Höhn über die neu aufgefundenen Bestandtheile des Bilsensamens angibt, nämlich über das

Hyoscypikrin oder Bilsenbitterstoff. So wie dasselbe beim Verdunsten seiner Lösung in Alkohol zurückblieb, war es eine hellgelbliche, spröde, beim Zerreiben ein weisses Pulver darstellende, neutrale, bitter schmeckende, geruchlose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, unkrystallisirbare Masse, die in ihrer Lösung durch Platinchlorid und Goldchlorid nicht gefällt wurde, während Gerbsäure damit eine unlösliche Verbindung erzeugt und daraus abscheidet. Bei der Elementar-Analyse wurde sie nach der Formel $C^{54}H^{104}O^{28}$ (halbirt $= C^{27}H^{52}O^{14}$) zusammengesetzt gefunden.

Dieses Hyoscypikrin ist ein Glusosid und lässt sich durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure nach den Gleichungen

$$2(C^{54}H^{104}O^{28}) = \left\{\begin{array}{c} 3(C^{28}H^{48}O^{8}) \\ \hline 4(C^{6}H^{12}O^{6}) \\ 8HO \end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C^{54}H^{104}O^{28} = \left\{\begin{array}{c} C^{42}H^{72}O^{12} \\ \hline 2C^{6}H^{12}O^{6} \\ 4HO \end{array}\right.$$

in *Hyoscyretin* $= C^{28}H^{48}O^{8}$ oder $C^{42}H^{72}O^{12}$, Wasser und Traubenzucker spalten. Während also bei der Spaltung von Glucosiden gewöhnlich Wasser für die Bildung des Zuckers gebunden wird, scheidet sich bei der Spaltung des Hyoscypikrin viel Wasser ab. — Ueber das

Hyoscerin oder Bilsenwachs. In der oben angeführten Art beim Verdunsten der Lösung in Chloroform erhalten bildet dasselbe kleine weisse, mikroscopische, sternförmig gruppirte Nadeln, in welchen es auch aus einer Lösung in heissem Alkohol anschiesst. Dasselbe ist geruch- und geschmacklos, neutral, unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether und Chloroform, nicht sublimirbar, wird aber bei $+120^{\circ}$ zähe und schmilzt erst bei $+208$ bis 210° zu einer dicken braunen Masse zusammen. Bei der Elementar-Analyse wurde es nach der Formel $C^{32}H^{60}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden. — Und über das

Hyoscyamusharz, von dem aus den beiden Alkoholauszügen der Samen in der oben angeführten Art eine ansehnliche Menge erhalten wurde. Zur weiteren Reinigung löste Höhn dasselbe wiederholt in schwachem Alkohol, um dann jedesmal den Weingeist davon wieder abzudestilliren, die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz abzugiessen, und dieses endlich noch durch Aether von Fett etc. zu befreien. Nach dem endlichen Behandeln seiner Lösung in Alkohol mit Thierkohle, Filtriren und Verdunsten war es immer noch eine gefärbte amorphe Harzmasse, welche beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver gab. Dasselbe war geruchlos, schmeckte bitterlich, löste sich leicht in Alkohol, aber schwer in

Aether, und aus den neutral reagirenden Lösungen konnte es nur in warzigen Anhäufungen, aber nicht krystallinisch erhalten werden. Schwefelsäure und kaustische Alkalien lösten es mit einer tief orangegelben Farbe auf. Die Lösung in Alkohol wurde durch Bleizucker und Bleiessig gelblich weiss gefällt.

Dieses Harz ist stickstoffhaltig und wurde bei der Elementar-Analyse nach der Formel $C^{110}H^{140}N^{2}O^{32}$ zusammengesetzt gefunden. Durch Fällung mit Bleiessig konnte es nicht in mehrere Harze getheilt werden. Anderweitige Versuche mit diesem Harz, welche zu keinen bestimmten Verwandlungsproducten führten, müssen in der Abhandlung nachgesucht werden.

Gentianeae. Gentianeen.

Ophelia chirata. Das *Chiratin* (Jahresb. für 1869 S. 57) nennt Kemp in Bombay (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. II, 251) *Chirettin* und er empfiehlt dasselbe für den Arzneigebrauch in folgender Art darzustellen:

Die Pflanze wird mit +50° warmem Wasser ausgezogen, der geklärte Auszug völlig mit Bleiessig ausgefällt, filtrirt und das Filtrat mit einer Mischung von Bleizucker und Ammoniakliquor versetzt, wodurch nun eine Verbindung des Chirettins mit Bleioxyd niedergeschlagen wird, die man abfiltrirt und gut auswäscht, zuerst mit Ammoniak-haltigem Wasser und dann mit Alkohol. Hierauf wird sie mit Alkohol durch Schwefelsäure zersetzt, das ausgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Kalk geschüttelt, um überschüssige Schwefelsäure daraus wegzunehmen, wieder filtrirt und das Filtrat auf einer Glasschale verdunsten gelassen. Man bekommt auf diese Weise das Chirettin noch nicht ganz rein in Gestalt einer unkrystallisirbaren, durchsichtigen, amorphen und an der Luft feucht werdenden Masse, die sich in Wasser und in Alkohol löst und ausserordentlich bitter schmeckt. Die Lösung in Wasser reagirt neutral, zersetzt sich leicht und scheidet dann ein fast geschmackloses Harz ab.

Statt der bisherigen Ordination der Ophelia chirata in Gestalt einer Tinctur oder Infusion, welche unangenehm einzunehmen sind, räth Kemp als viel zweckmässiger ein

Saccharo-Chirettin in folgender Art herzustellen: Die zur Erzielung des beschriebenen Chirettins für das Verdunsten auf einer Glasschale fertige Flüssigkeit wird mit so vielem Zuckerpulver versetzt, dass dasselbe $1/3$ von dem Gewicht der ursprünglich angewandten Pflanze beträgt, nun erst unter angemessenen Umrühren zur Trockne verdunstet und zu Pulver zerrieben verschlossen aufbewahrt. Die Menge von Chirettin, welche auf diese Weise dem Zucker beigemischt erhalten wird, ist so gering, um zu der Annahme zu berechtigen, dass 1 Theil des Präparats 3 Theilen der Ophelia chirata in Substanz entspricht. Das Präparat ist fast ganz weiss und gibt mit Wasser eine klare Lösung, so dass es beliebig ordinirt werden kann. Der Geschmack ist aber doch noch

so bitter, dass man ihn noch deutlich erkennen kann, wenn man davon 1 Grain in 1 Gallon Wasser auflöst.

Webb (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 367) weist nach, dass eine für das Museum als Ophelia chirata eingesandte Portion nur die in Indien vorkommende *Rubia cordifolia* war, wofür sie denn auch von Hanbury und Cooke erklärt wurde.

Chironia chilensis. Im Jahresberichte für 1868 S. 71 habe ich die Resultate einer Analyse dieser *Cachanlaguan* genannten chilesischen Gentianee von Leboeuf mitgetheilt. Unter den Bestandtheilen finden sich 9 Procent von einem Bitterstoff aufgeführt, dessen zeitgemässe Reindarstellung und Characterisirung unvollendet geblieben war, weil, wie wir jetzt durch Mehu (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Sér. XI, 454) erfahren, das Material dazu verunglückte. Nach Verlauf von etwa 2 Jahren kam nun Mehu in den Besitz des Restes von obiger Pflanze und, obwohl alt und dadurch vielleicht für eine chemische Untersuchung nicht mehr geeignet, so suchte er doch den Bitterstoff daraus zu isoliren, was ihm auch auf folgende Weise noch glückte:

Das Kraut wurde zerkleinert, mit siedendem Wasser infundirt, der Auszug nach hinreichender Digestion abcolirt, bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und das erhaltene Extract mit der 4fachen Menge Alkohol behandelt. Was sich darin nicht löste, wurde abfiltrirt, das Filtrat auf einem Wasserbade wieder bis zur Syrupdicke verdunstet und der Rückstand mit der 3- bis 4fachen Menge Aether 3 Tage lang unter öfterem Umschütteln digeriren gelassen. Die Lösung in Aether wurde dann von dem Ungelösten abgeschieden und freiwillig verdunstet, wobei sie eine harzige, noch gefärbte, bitter schmeckende und mit Krystallen untermengte Masse zurückliess. Wurde diese nun mit siedendem Wasser ausgezogen, so setzte dasselbe nach dem Abfiltriren beim Erkalten fast farblose, nadelförmige Krystalle ab, die sich leicht mechanisch gewinnen liessen und welche durch Umkrystallisiren mit Chloroform fast ganz farblos erhalten werden konnten.

Die weitere chemische Prüfung dieser Krystalle wies entschieden aus, dass sie nichts Anderes als das

Erythrocentaurin sind, welches Mehu (Jahresb. für 1866 S. 70) bereits vor 4 Jahren in der

Erythraea Centaurium gefunden und characterisirt hatte. Er fügt jetzt noch hinzu, dass das Erythrocentaurin bei +136° schmelze und dass es zur Lösung 245 Theile Aether bedürfe, während es im unreinen Zustande viel leichter darin löslich sey. Die übrigen interessanten Verhältnisse des Erythrocentaurins sind schon in dem citirten Jahresberichte angegeben worden.

Gelseminum sempervirens. Aus der Wurzel dieser früher den Gentianeen unterstellten Apocynee (Jahresbericht für 1853 S. 47 und für 1857 S. 220) wird in Nordamerika nach dem im Jahresberichte für 1865 S. 192 mitgetheilten Verfahren ein sogenanntes

Extractum fluidum (aus allemal 480 Grains der Wurzel mit Alkohol zu 1 Unze Extract) bereitet und als Heilmittel angewandt. Ein damit vorgekommener Vergiftungsfall hat nun Wormsley (Americ. Journal of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 1—17) veranlasst, dieses Extract auf seine eigenthümlichen und wirksamen Bestandtheile zu untersuchen, und er hat darin sowohl eine eigenthümliche Säure als auch eine neue organische Base gefunden, die erstere *Gelseminsäure* und die letztere *Gelsemin* genannt.

Diese beiden neuen Körper bekam er nach einander aus dem Extract auf folgende Weise:

Das Extract wurde auf etwa 1/8 seines Volums verdunstet, nun mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt, die dabei sich ausscheidende harzige Masse absetzen gelassen, dann abfiltrirt und der Filter-Inhalt mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat verdunstet, bis es etwa 1/8 von dem Volum der ursprünglich angewandten Extractmenge betrug, wieder filtrirt, nun mit Salzsäure schwach angesäuert und wiederholt mit etwa der doppelten Volummenge Aether kräftig ausgeschüttelt. Die in der Ruhe wieder klar abgesonderten und abgegossenen Aetherauszüge wurden vermischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei die Gelseminsäure daraus fast farblos anschoss. Zur Reinigung von einer bräunlichen harzigen Masse wird sie mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, der auch eine kleine Menge von der Säure mit auflöst, aber beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen wieder absetzt, die man mit den ersteren vereinigt, und zur völligen Reinigung in wenig heissem Wasser zertheilt und nach dem Erkalten mit Chloroform behandelt, welches darauf beim Verdunsten die reine Säure zurücklässt.

Aus der Flüssigkeit, woraus die Gelseminsäure durch Schütteln mit Aether extrahirt worden ist, erhält man das Gelsemin, wenn man sie mit kohlensaurem Kali schwach alkalisch macht und dann 3 Mal nach einander mit Chloroform ausschüttelt. Die 3 Chloroform-Auszüge werden gesammelt, vermischt und freiwillig verdunsten gelassen, wobei sie einen harten, gummiähnlichen, gelblichen oder bräunlich gelben Rückstand hinterlassen, den man in durch Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst, wobei ein fremder Körper zurückbleibt, der abfiltrirt wird. Das klare Filtrat wird hierauf verdunstet, bis sein Volum etwa 1/16 von dem des ursprünglich angewandten Extract beträgt, dann mit Kalilauge im schwachen Ueberschuss versetzt, das dadurch ausgefällte, mehr oder weniger weisse Gelsemin abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und ohne Wärme getrocknet, wobei es sehr zusammenschrumpft und eine dunkle Farbe bekommt. Zur weiteren Reinigung wird es nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und das Gelsemin mit Aether ausgeschüttelt, der es nun in Gestalt einer harten, brüchigen und durchsichtigen Masse zurücklässt, welche beim Zerreiben ein weisses oder fast weisses Pulver gibt. Diese Behandlung muss noch mal wiederholt werden, wenn es noch nicht so beschaffen ausfallen

sollte. 8 Unzen des ursprünglichen Extracts lieferten in dieser Weise 3,2 Grains Gelsemin. Das

a. *Gelsemin* konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern äusserlich nur so beschaffen, wie vorhin angegeben wurde. Es ist mithin farblos, geruchlos, schmeckt intensiv und anhaltend bitter und wirkt so giftig, dass z. B. $^1/_8$ Gran nach subcutaner Einsprützung eine Katze in $1^1/_2$ Stunden tödtet. Von Wasser bedarf es mehrere Hundert Theile zur Lösung, wogegen es sich in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht auflöst. Es ist eine starke organische Base, welche Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure vollständig sättigt und damit in Wasser leicht lösliche Salze bildet. Es schmilzt bei +100°, erstarrt darauf beim Erkalten zu einer durchsichtigen glasigen Masse und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur in Gestalt von weissen Dämpfen ohne Rückstand (ob aber ganz unverändert?). Concentrirte Schwefelsäure färbt das Gelsemin und seine Salze rothbraun und löst es darauf mit röthlicher Farbe auf, und diese Lösung wird beim Erwärmen schön purpurfarbig, selbst bei Gegenwart von $^1/_{100}$ Gran, aber Kalibichromat verändert die Lösung in Schwefelsäure nicht. Starke *Salpetersäure* löst das Gelsemin mit grünlich gelber Farbe auf. Concentrirte *Salzsäure* löst es dagegen ohne oder mit nur schwach gelber Färbung auf. *Kalilauge* zeigt auf das trockne Pulver der Base kaum eine Wirkung. Eine Lösung der Salze des Gelsemins gibt die folgenden Reactionen.

Aetzende und kohlensaure Alkalien geben weisse, im Ueberschuss nicht auflösliche Niederschläge, die sich allmälig röthlich bis ziegelroth färben.

Kalibichromat bringt einen amorphen gelben Niederschlag hervor, selbst bei 1000facher Verdünnung.

Pikrinsalpetersäure bringt einen gelben amorphen Niederschlag hervor.

Kaliumbijodid gibt einen braunen in Essigsäure nur wenig löslichen Niederschlag.

Brom in *Bromwasserstoffsäure* gelöst erzeugt einen gelben amorphen Niederschlag.

Schwefelcyankalium bildet einen weissen Niederschlag, der allmälig braunroth wird.

Kaliumeisencyanid fällt schmutzig grünlich oder blaugrün, allmälig dunkler werdend.

Goldchlorid fällt gelb, *Platinchlorid* hellgelb und *Quecksilberchlorid* weiss. — Die

b. *Gelseminsäure* krystallisirt in feinen, zu Gruppen oder Büscheln vereinigten Nadeln, ist farb-, geruch- und auch fast geschmacklos, löst sich wenig in kaltem und reichlicher in heissem Wasser, woraus sie beim Erkalten theilweise in langen dünnen Nadeln wieder anschiesst. Dagegen löst sie sich leicht in Alkohol, Aether und in Chloroform. Sie ist eine starke Säure, sättigt Basen vollkommen und die Salze derselben mit Alkalien sind in Was-

ser leicht löslich und krystallisirbar, die übrigen dagegen nur wenig darin löslich.

Concentrirte *Salpetersäure* löst sie mit gelber Farbe, die je nach der Concentration röthlich oder roth und durch einen Zusatz von Ammoniak blutroth wird. Diese Reaction ist eben so empfindlich wie characteristisch für die Gelseminsäure.

Concentrirte *Schwefelsäure* löst sie mit gelber Farbe auf, welche dann allmälig in Braunroth übergeht, und Salzsäure zeigt keine bemerkbare Wirkung darauf.

Die Lösung der Salze mit Alkalien fluorescirt je nach der Concentration grünlich gelb, grünlich blau und tief blau. Diese Eigenschaft ist ebenfalls sehr characteristisch und bei Gegenwart von 1 Milliontel Säure noch bemerkbar. Dieses Fluoresciren zeigt auch das officinelle Extract, wenn man es stark mit Wasser verdünnt.

Die Gelseminsäure schmilzt beim Erhitzen auf einem Platinblech und verflüchtigt sich dann in stärkerer Hitze in Gestalt von weissen Dämpfen (zersetzt?) ohne Rückstand. Erhitzt man sie aber vorsichtig bis zu und etwas über +100°, so sublimirt sie sich unzersetzt und ohne vorher zu schmelzen. — Die Lösung der löslichen Salze der Gelseminsäure mit Alkalien gibt folgende Reactionen:

Essigsaures Bleioxyd gibt einen gelben amorphen Niederschlag, der in Säuren sehr leicht löslich ist.

Quecksilberchlorid gibt einen reichlichen weissen Niederschlag, der sich in farblose Krystallnadeln verwandelt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bringt einen dunkel gelben Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen gelben oder bräunlich gelben Niederschlag, welcher langsam schwarz wird.

Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt einen bräunlich rothen Niederschlag, der rasch matt roth und nach einiger Zeit körnig und krystallinisch wird.

Schwefelsaures Eisen (oxydul?) bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, der rasch braun wird, und darauf erscheinen Massen von farblosen Krystallnadeln.

Goldchlorid erzeugt einen dunkelgrünen Niederschlag, der rasch blau wird und im reflectirten Licht schwarz erscheint.

Platinchlorid bewirkt einen amorphen dunkelgelben Niederschlag, der langsam körnig wird.

Brom in Bromwasserstoffsäure gelöst erzeugt einen reichlichen grünen Niederschlag, der bald bläulich und später dunkelgrau wird.

Kaliumbijodid bewirkt in einer nicht zu verdünnten Lösung eine reichliche röthlich braune Fällung, die allmälig dunkelgrün wird.

Elementar-Analysen sowohl mit dem Gelsemin als auch mit der Gelseminsäure hat Wormsley noch nicht auszuführen Gelegenheit gehabt, auch sind von beiden neuen Körpern noch keine Salze genauer beschrieben worden. Dagegen beschreibt er zum

Schluss den oben erwähnten Todesfall genauer, sowie auch die chemische Ermittelung der Ursache desselben, was ich der Toxicologie überweise.

Apocyneae. Apocyneen.

Plumiera lancifolia var. *major* Müll. Arg. (Plumiera Agoniada *Peckolt.*) Von dieser am westlichen Theil des Orgelgebirges in Rio de Janeiro zu einem Bäumchen von 10 bis 20 Fuss Höhe heranwachsenden und dort Agoniada genannten Apocynee, deren Blätter von den Eingebornen schon immer als Emmenagogum angewandt worden sind, hat Peckolt (Archiv der Pharmacie CXCII, 34) die Rinde und den Milchsaft einer chemischen Analyse unterworfen. Die Rinde soll hartnäckige und durch Chinin nicht zu beseitigende Wechselfieber heilen, gegen Helminthiasis gute Dienste leisten und als Emmenagogum alle anderen Emmenagoga durch bessere und schnellere Wirksamkeit übertreffen. — In der *Rinde* von jungen Bäumen oder von Aesten älterer Bäume fand er:

Agoniadin	Agoniadagerbsäure
Agoniadabitter	Agoniadaharz.

Das *Agoniadin* wurde in sternförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln oder in warzenförmig gruppirten mikroscopischen Prismen erhalten, welche geruchlos waren, aber sehr bitter schmeckten, sich nur spurweise in Wasser und in Aether, dagegen in Aetherweingeist, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht auflösten und sich in Chloroform und Petroleumäther unlöslich zeigten. Das Agoniadin ist ein neutraler stickstofffreier Bitterstoff, nach einer Analyse von Prof. Geuther nach der Formel $C^{20}H^{28}O^{12}$ zusammengesetzt, wodurch er sich schon von dem ihm sonst sehr ähnlichen Arbutin $=C^{24}H^{32}O^{14}$ sicher unterscheidet. Das Agoniadin gehört den Glucosiden an und spaltet sich durch Säuren in Zucker und in einen braunen amorphen Körper.

Das *Agoniadabitter* wurde in Gestalt einer hellbraunen, amorphen, bitter schmeckenden Masse erhalten.

Die *Agoniadagerbsäure* war ein hellbraunes, hygroscopisches, an der Luft braun werdendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, aber durch Leim, Kalkwasser und Brechweinstein nicht gefällt wurde.

Das *Agoniadaharz* liess sich in drei verschiedene Harze theilen, Alpha-, Beta- und Gammaharz genannt.

Der aus der verwundeten Rinde lebender Bäume reichlich hervorfliessende Milchsaft war weiss, rahmartig, geruchlos, widrig bitter, neutral, hatte 1,006 specif. Gewicht, und enthielt nach Procenten:

Agoniadin . . .	0,691	Caoutchouc, Bitterstoff . } Zuckerhaltigen Extractivstoff }	4,659
Phytotyrosin . .	12,126		
Braunes Weichharz	1,894	Unorganische Stoffe . .	
Eiweiss	0,608	Wasser	71,213

Das *Phytotyrosin* betrifft ein weisses krystallinisches Harz. Bis auf Weiteres muss das Speciellere in der Abhandlung nachgelesen werden.

Rubiaceae. Rubiaceen.

Rubia Tinctorum. Die im vorigen Jahresberichte S 61 nach kürzeren Angaben referirte künstliche Erzeugung des *Alizarins* haben Graebe & Liebermann (Annal. der Chem. u. Pharmac. Suppl. VII, 257—322) in einer sehr umfangreichen und sehr interessanten Abhandlung ganz speciell dargestellt, so wie darin auch S. 306 die Reduction der

Chrysophansäure durch Zinkstaub zu Anthracen (Jahresb. für 1869 S. 42) speciell beschreibend daran geschlossen. Der Gegenstand gehört noch so ganz in den Bereich der Chemie und Technik, dass ich mich hier mit einer Hinweisung auf die Abhandlung begnügen muss, zumal ich im vorigen Jahresberichte die Verhältnisse darüber in ihrem theoretischen Verlaufe schon vorgelegt habe.

Caro, Graebe & Liebermann (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 359) haben ferner gezeigt, dass man aus dem Anthracen auch Anthrachinonsulfosäuren erzeugen und aus diesen durch kaustische Alkalien das künstliche

Alizarin abgeschieden erhalten kann, und haben sie sich dieses neue Verfahren in England patentiren lassen.

Entweder wird 1 Theil Anthracen mit 4 Theilen Schwefelsäure von 1,848 einige Stunden lang bei +100° und dann noch eine Stunde lang bei +150° erhitzt, das Product nach dem Abkühlen mit der 3fachen Menge Wasser verdünnt, für jeden angewandten Theil Anthracen 2 bis 3 Theile Braunstein zugefügt, einige Zeit damit gekocht und dann zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, mit Kalk im Ueberschuss behandelt, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Kali oder Natron ausgefällt, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet.

Oder man geht dabei von Anthrachinon aus und erhitzt 1 Theil davon mit 3 Theilen Schwefelsäure von 1,848 auf +260°, bis sich die Masse klar in Wasser löst und daher kein Anthrachinon mehr enthält. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk gesättigt, der abgeschiedene Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, filtrirt und zur Trockne verdunstet.

Auf diese Weise erhält man die hier gleichbedeutenden Salze von Kali oder von Natron mit den erwähnten Anthrachinonsulfosäuren, deren Zusammensetzung etc. die Verff. später mittheilen wollen.

Werden nun diese Salze mit ihrer 3fachen Gewichtsmenge festen Kali- oder Natronhydrats in wenig Wasser gelöst, die Lösung 1 Stunde oder so lange auf +180 bis 200° erhitzt, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Säuren einen reichlichen Niederschlag gibt, so erhält man aus der ganzen in Wasser gelösten Masse das

Alizarin durch Schwefelsäure oder Salzsäure niedergeschlagen. Es wird dann gewaschen, getrocknet etc.

In dieser Weise hat auch Perkin (am angef. O. S. 365) die künstliche Erzeugung des Alizarins entdeckt und sich das Verfahren dazu patentiren lassen, welches (Chemical News. March 1870 p. 139) kurz im Folgenden besteht:

Man erhitzt Anthrachinon (Jahresb. für 1869 S. 62) $= C^{28}H^{16}O^{4}$ mit Schwefelsäurehydrat ziemlich stark, wobei sich *Disulfanthrachinonsäure* $= C^{28}H^{20}O^{6} + 4\dot{H}\ddot{S}$ erzeugt, welche dann beim Erhitzen mit Kalihydrat auf $+180°$ nach der Gleichung

$$\left.\frac{C^{28}H^{20}O^{6} + 4\dot{H}\ddot{S}}{6KO \quad . \quad . \quad .}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 8HO \\ 4\dot{K}\ddot{S} \\ \dot{K}^{2} + C^{28}H^{12}O^{6} \end{array}\right.$$

in Wasser, schwefligsaures Kali und alizarinsaures Kali zerfällt, aus welchem letzteren dann das fertige Alizarin durch Schwefelsäure abgeschieden erhalten werden kann.

Rochleder (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 292) hat ferner in dem Krapp vier neue gelbe krystallisirbare Farbstoffe nachgewiesen, welche aber in nur so geringer Menge darin vorkommen, dass man Tausende von Pfunden des Krapps bearbeiten muss, um nur einige Lothe davon zu erzielen, welche wahrscheinlich in Gestalt von Glucosiden darin enthalten ind, weil sie bei der Behandlung des Krapps (wahrscheinlich aber wohl des mit Wasser erschöpften Krapps, des sogenannten Garancins) mit Mineralsäuren auftreten, und Rochleder isolirte sie aus einer braungelben, specif. leichten, harten, aber leicht zerreibbaren Masse, welche in der Fabrik von W. Brosche nach einem nicht speciell angegebenen Verfahren gewonnen worden war.

Die Darstellung der 4 neuen Körper daraus ist umständlich und wegen ihrer nahe gleichen Löslichkeit sehr schwierig und zeitraubend, und kann ich in dieser Beziehung nur auf die Abhandlung verweisen. Den Körper, welchen Rochleder in grösster Menge daraus erhielt, nennt er

Isalizarin und er fand ihn nach der Formel $C^{28}H^{16}O^{8}$ mithin eben so wie Alizarin zusammengesetzt, aber als isomerische Modification davon insbesondere dadurch verschieden, dass seine Farbe zwischen Alizarin und Purpurin etwa in der Mitte steht, dass es mit Barytwasser eine rothe und mit Kalilauge eine blutrothe Lösung bildet, und dass es mit Eisen- und Thonerde-Beize versehenen Cattun nicht färbt.

Ein *zweiter* dem Isalizarin sehr ähnlicher Körper wurde nach der Formel $C^{30}H^{20}O^{8}$ zusammengesetzt gefunden, ist aber nicht benannt und wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht worden. Der *dritte* Körper ist

Hydrisalizarin genannt und nach der Formel $C^{36}H^{36}O^{16}$ zusammengesetzt gefunden worden. Dasselbe ist etwas heller wie das Isalizarin gefärbt, löst sich in Eisenchlorid beim Erhitzen mit

brauner Farbe auf und Salzsäure scheidet es daraus in hellgelben Flocken wieder ab.

Der *vierte* Farbstoff hat ebenfalls noch keinen Namen erhalten. Er ist nach der Formel $C^{58}H^{40}O^{16}$ zusammengesetzt, daher mit dem Hydrisalizarin homolog.

Uncaria Gambir. Die Bereitung der *Gambir* genannten Catechusorte auf Singapore ist von Jagor (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XIX, 412) nach eigner Anschauung beschrieben worden. Pfeffer und dieser Gambir gehören mit zu den Haupterzeugnissen jener Insel und sind es ausschliesslich Chinesen, welche die sehr mühsame und wegen vieler Tiger gefahrvolle Gewinnung dieser beiden Artikel betreiben und arme Einwanderer für wenig Geld und schlechte Kost mit zu Hülfe nehmen, bis sich dieselben bei ihrer Sparsamkeit etwas erworben haben und dadurch selbstständig werden.

Nach Seemann (Jahresb. für 1852 S. 49) vereinigt man in den Plantagen die Cultur der obigen Uncaria mit der des Pfefferstrauchs, weil die abfallenden Blätter der ersteren beim Verwesen einen vortrefflichen Dünger für den letzteren Strauch gewähren sollen. Diese Vereinigung scheint wohl aufgegeben zu sein, indem sie von Jagor nicht erwähnt wird, und während man nach Yran (Jahresb. für 1845 S. 43) die Uncaria wohl aus Samen erzielt, aber vorzugsweise durch Stecklinge fortpflanzt, gibt Jagor nur an, dass man zu ihrer Cultur die Samen derselben auf Beeten aussäe, welche an Plätzen hergestellt würden, wo man in einem Urwald die hohen Bäume fälle, um sie als Brennholz anzuwenden, und die niedere Vegetation verbrenne, deren Asche das einzige Düngungsmittel für die Uncaria ausmache. Die jungen Pflanzen werden schattig gehalten und, wenn sie 5 bis 6 Zoll hoch geworden, in Entfernungen von 5 bis 6 Zoll verpflanzt. Nachdem die Pflanzen dann eine gewisse Höhe erreicht haben, biegt man sie seitwärts, um dadurch die Holzbildung zu verringern und die Erzeugung von Blättern daran zu vermehren (welche dann auch leichter gepflückt werden können), weil sie allein nur zur Bereitung des Gambirs verwandt werden. Schon nach 13 bis 14 Monaten werden die ersten Blätter davon gesammelt, aber erst 6 Monate später liefern die Sträucher den vollen Ertrag, und nach einem Zeitraum von etwa 15 Jahren hat die Uncaria den Boden in den Plantagen so erschöpft, dass man dann schon anderswo, wenn keine Unterbrechung eintreten soll, eine neue Plantage in erwähnter Art angelegt haben muss. Auf dem verlassenen Platze wuchert das schwer zu vertilgende „Saccharum imperatum" in der Art, dass die Regierung angefangen hat, die Plätze dazu nur gegen Bezahlung herzugeben, um die Pflanzer zu zwingen, dass sie die einmal erhaltenen Plätze regeneriren und das Culturland nicht in Graswildnisse verwandeln.

Für die stets fortgesetzte Bereitung des Gambirs entnimmt man den Sträuchern der Reihe nach 4 Mal im Jahre die Blätter,

welche dann immer sogleich oder am folgenden Morgen verarbeitet werden. Dieselbe geschieht in den Wohnungen der Producenten, welche einfach aus Stangen und Palmblättern hergestellte Schoppen sind, worin man einige als Tisch und Betten dienende Bänke aus gespaltenem Bambus angebracht, so wie auch eine flache Pfanne von Gusseisen für die Bereitung des Gambirs eingemauert hat. Diese Pfanne hat etwa 3 Fuss im Durchmesser, und auf sie wird ein hohler Cylinder von Baumrinde, der von einem entsprechend dicken Stammstück eines Baums abgezogen worden ist, aufgesetzt und mit Lehm nicht allein am Rande der Pfanne verklebt, sondern auch zum Schutz gegen das Feuer aussen ringsum bis oben hin überzogen. Nachdem dann die Pfanne mit Wasser gefüllt worden, schüttet man die Blätter in den Rindencylinder, kocht oder sottet etwa 1 Stunde lang, nimmt die Blätter heraus, lässt davon den anhängenden Auszug auf einer Rinne von Baumrinde ab- und zu der Abkochung in der Pfanne fliessen, verdunstet dieselbe darin bis zur Syrupconsistenz und lässt sie in zwei Eimer zur Abkühlung fliessen, wobei sie erstarrt, was aber ohne Weiteres durch Ausscheidung und Absetzen der bekanntlich sehr schwer in kaltem Wasser löslichen Catechusäure zu einer ganz ungleichförmigen Masse erfolgen würde. Statt dieses nun, wie Jedem sicher einleuchten würde, durch einfaches Rühren mit einem Stabe zu verhindern, hat der Producent in jedem der beiden Eimer von der einen Ecke des Bodens an in schräger Richtung bis zur Oberfläche des heissen Liquidums einen Stock eingeklemmt, an welchen er, nachdem er sitzend die beiden Eimer zweckmässig vor sich gestellt und das Liquidum sich bis zu dem Grade abgekühlt hat, dass man sich die Finger nicht mehr darin verbrennt, in beiden Eimern gleichzeitig mit je einer Hand auf- und abfährt und dadurch eine gleichförmige Mischung zu bewirken strebt, bis es ganz steif geworden ist und eine ungleichmässige Aussonderung der Catechusäure nicht mehr stattfinden kann. Dann wird die Masse zum weiteren Austrocknen in flache viereckige Kasten gebracht und vor dem völligen Erhärten zu den Würfeln zerschnitten, worin wir den Gambir im Handel kennen.

Zu dem Einklemmen in die Eimer nehmen die Producenten die Zweige von Artocarpus incisa, weil sie glauben, dass nur diese wegen ihres weichen Holzes das gleichförmige Erstarren bewirken könnten, wiewohl einige Arbeiter auch weiche Holzzweige von anderen Bäumen dazu gebrauchen sollen. Wahrscheinlich sind denselben die Zweige von Artocarpus incisa nur leicht zugänglich, indem doch wohl jeder andere Stock zu der ebenfalls abergläubisch erscheinenden Behandlungsweise dieselben Dienste würde leisten können.

Eine Pflanzung umfasst 70000 bis 80000 Exemplare der Uncaria Gambir, beschäftigt 5 Arbeiter, und liefert täglich 40 bis 50 Katti (1 = 1$^1/_3$ ℔ Engl.).

Der immer weiter gestiegene Verbrauch des Gambirs zum Gerben und Färben hat auch eine, gleichen Schritt haltende, grössere

Production, aber keinen höheren Preis im Gefolge gehabt. Inzwischen nehmen die Pflanzungen auf Singapore wegen der Abgaben für das Land dazu allmälig ab, so dass gegenwärtig wohl nur noch etwa 1000 im Betriebe erhalten werden, wogegen man sie bei Jahore auf Malacca anzulegen begonnen hat. Die Hauptproduction findet jedoch auf den der Holländischen Regierung unterstehenden Sundainseln Bintang, Batam und Linga statt.

Coffea arabica. Vom Apotheker Müller in Fraureuth hat Prof. Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCIV, 169) täuschend nachgebildete Caffeebohnen, die von einem Magdeburger Kaufmann, welcher nachher banquerottirte, künstlich fabricirt worden waren, zugesandt erhalten, um sie untersuchen zu lassen. Diese Untersuchung ist dann unter Ludwig's Leitung von seinem Schüler H. Müller, dem Sohn des Einsenders, qualitativ ausgeführt worden, und wenn es sich dabei auch speciell nicht herausgestellt hat, woraus sie gerade fabricirt worden waren, so genügen die Resultate doch völlig, um ein solches Artefact sicher von echten Caffeebohnen zu unterscheiden und den Hauptgewichtsbestandtheil daraus zu erfahren.

Diese künstlichen Caffeebohnen besassen scharfe Ränder, während diese bei echten Bohnen bekanntlich abgerundet sind, und liessen sich leicht zu einem gelblich grauen Pulver zerreiben, während echte Bohnen bekanntlich hornartig fest sind, so dass sie wohl in kleinere Stücke zerschlagen werden können, diese aber nur höchst schwierig fein zu zerreiben sind. Beim Kochen mit Wasser gaben sie eine kleisterartige und durch Jod intensiv blau werdende Masse. Beim Einäschern gaben sie nur wenig einer schmelzbaren und alkalisch reagirenden, aber mit Salzsäure nicht aufbrausenden Asche. Mit Natronkalk erhitzt entwickelten sie viel Ammoniak und sehr übelriechendes Brenzöl. Diese und noch einige andere Proben veranlassen Ludwig zu der Annahme, dass dieses Artefact aus Mehlteig gebacken sei. — Ref. hat solche falsche Caffeebohnen schon vor einigen Jahren an mehreren Orten gesehen, welche in der That so kunstvoll hergestellt waren, dass man sie nur durch solche Verhältnisse, wie sie Müller hier angibt, von echten Bohnen unterscheiden konnte.

Cephaelis Ipecacuanha. Offenbar in Folge der Anregung von Hanbury (Jahresb. für 1867 S. 7) ist von Seiten des General-Inspectors der Hospitäler eine ernste Aufforderung an das indische Gouvernement in Calcutta ergangen, um die Cultur der officinellen Brechwurzelpflanze auf ähnliche Weise, wie die der Chinabäume, in Indien einzuführen, und ist diese Aufforderung dann auch an den Director des botanischen Gartens zu Calcutta, Dr. Anderson, zur Berücksichtigung übergeben worden. Dieser (Pharmaceutical Journ. and Transact. 3 Ser. I, 5. V, 170) gibt nun an, dass es ihm erst im April 1866 geglückt sei, für den botanischen Garten eine Pflanze zu acquiriren, welche dann aber ab-

gestorben sei, nachdem er bis zum December 1868 9 junge Pflanzen aus Stecklingen davon zu erzielen vermocht habe, und dass auch in der Cinchonen-Plantage zu Darjeeling 5 junge Pflanzen aus einem Steckling erzogen worden seien. Dr. Anderson hat seinen Dienst seitdem aufgegeben und sein Nachfolger Mr. Clarke berichtet, dass er in der genannten Cinchonen-Pflanzung 1869 sieben Cephaelis-Pflanzen angetroffen und bereits die Erfahrung gemacht habe, dass dieselben in dem dortigen Clima nicht allein nur sehr träge aufwüchsen, sondern sich auch nur schwierig durch Stecklinge vermehren liessen. Er hofft jedoch, dass dieselben, wenn sie einmal angegangen seien, dann rascher wachsen würden, und dass, wenn die Pflanzen einmal erst keimungsfähige Samen hervorgebracht haben sollten, durch diese die Vermehrung besser gelingen werde.

Cinchoneae. Cinchoneen.

Cinchona. Während wir durch eine kritische Aneinanderreihung der in der natürlichen Heimath der *Chinabäume* selbst so mühevoll begründeten Arbeiten von Weddell (Jahresb. für 1849 S. 50) für Bolivien, von Pavon (Jahresb. für 1862 S. 39 und für 1865 S. 61) für Peru und Ecuador und von Karsten (Jahresb. für 1862 S. 39) für Neugranada und Venezuela, mithin für die gesammte natürliche Chinazone eine fast vollendete und eben so begrenzte wie authentische systematisch-botanische Kenntniss von der Gattung Cinchona und den sie umfassenden Arten erlangt zu haben glauben konnten, waren die Resultate, welche nachher Howard und Planchon (Jahresb. für 1867 S. 72) nach ihren mehrseitigen quinologischen Forschungen vereinzelt angaben, allerdings schon geeignet, uns in jener Annahme wankend zu machen, aber nun involvirt zunächst schon wieder eine neue, 16 Cinchona-Arten systematisch botanisch abhandelnde Arbeit von Miquel (Annales musei botanici Lugduno-Batavi. Amstelodami et Trajecti ad Rhenum apud C. G. et C. van der Post 1869. T. IV, Fasc. IX p. 263—275) eine Reihe von Differenzen, zufolge welcher der Zeitpunkt in eine unabsehbare Ferne gerückt erscheint, wo wir in der Pharmacognosie gleichwie für einige wenige auch für die übrigen Chinarinden botanisch völlig festgestellte und allgemein anerkannte Cinchona-Arten ganz einfach als Ursprung aufzuführen im Stande sein werden. Miquel's Abhandlung ist in lateinischer Sprache verfasst und mit „De Cinchonae speciebus quibusdam, adjectis iis quae in Java coluntur“ überschrieben; sie verdiente, da die genannte Zeitschrift nicht allgemein zugänglich ist, aus derselben, sei es unverändert oder treu übersetzt, besonders abgedruckt und in den Buchhandel gegeben zu werden, um so von allen Quinologen in ihrem ganzen Umfange benutzt werden zu können, der auch ich hier daraus, namentlich aus den umfangreichen Verhandlungen bei den einzelnen Chinabäumen, nur kurz referiren kann, um die Grenzen dieses Berichtes nicht zu überschreiten.

Gleich von vorn herein vermissen wir darin ungern eine auch von ihm aufgestellte, die Gattung *Cinchona* gründlich characterisirende und scharf begrenzende botanische Diagnose, und lässt es sich daraus auch erklären, wie Miquel derselben in dieser Arbeit noch einige Bäume unterstellen und als Cinchona-Arten beschreiben konnte, welche wir schon lange nicht mehr dazu zählen, wie Cinchona magnifolia, C. carua und C. Moritziana, und zwar aus dem gewiss nicht unberechtigten Grunde, dass ihnen gewisse, für die Gattung Cinchona gerade als entscheidend angenommene Attribute, namentlich das Aufspringen der Kapselfrüchte von unten nach oben und der Gehalt an wahren Chinabasen (Jahresb. für 1864 S. 72) völlig mangeln. Inzwischen scheint Miquel zu einer solchen Diagnose die Zeit noch gar nicht gekommen zu sein, sondern jene erst dann möglich zu werden, wenn dereinst einmal alle hierhergehörigen Bäume gründlich und zeitgemäss botanisch studirt worden wären, indem er in seiner kurzen Einleitung verschiedene Veranlassungen vorführt, welche dieses Ziel bei Weitem noch nicht erreichen lassen konnten, so namentlich 1) die Meinung einiger Autoren, dass die Arten der Gattung Cinchona ohne scharfe Begrenzung in einander übergingen, während dieselben (gleichwie die der Gattungen Galium, Psychotria, Uncaria etc.) wohl variiren und einander höchst ähnlich sein, aber bei richtiger Untersuchung doch sicher characterisirt werden könnten; 2) die häufige Verwendung von wenig geeigneten Exemplaren und ungenauen Abbildungen, welche eine nöthige Vergleichung aller Theile nicht gestatten, und 3) die unbefugte Einmischung von Pharmacognosten und Chemiker in diesen botanischen Theil der Quinologie, indem sie die Unterscheidung der Cinchona-Arten auf die äussere und innere Beschaffenheit der Chinarinden zu gründen versuchten, während doch verschieden aussehende Rinden von einerlei Baum und ähnlich erscheinende Rinden von verschiedenen Bäumen gewonnen sein und auch die anatomischen Verhältnisse der Chinarinden nicht allein je nach dem Alter der Bäume, sondern auch nach ungleichen klimatischen und terrestrischen Verhältnissen gar sehr variiren könnten.

Welchen Autoren gerade diese Vorwürfe treffen, hat Miquel nicht ausgesprochen, aber wir können sie nach den Referaten in meinen vorhergehenden Jahresberichten leicht errathen. Speciell hebt Miquel nur aus den beiden Werken von Weddell und von Pavon und Howard einige Mängel hervor: in dem *ersteren* hat Weddell die sonst schönen Abbildungen wegen mangelhafter Exemplare nicht mit erschöpfenden Beschreibungen begleiten können, und in dem *letzteren* hat einerseits Howard die früher gewiss völlig genügenden botanischen Beschreibungen von Pavon nicht selbst geprüft, sondern nur einfach und unverändert aufgenommen, und anderseits Fitsch die Abbildungen nach getrockneten Exemplaren gewiss völlig getreu ausgeführt, aber die Farben wohl nur nach den Worten in den Beschreibungen von Pavon willkürlich aufgetragen.

Als Material für die vorliegende Arbeit standen Miquel nicht allein die Originalien zu Weddell's Werke, sondern auch die von Hasskarl und von Schuhkraft in der Chinazone gesammelten Materialien und die daraus in den Chinaplantagen auf Java erzielten Erzeugnisse zu Gebote, und glaubt er durch eine zeitgemässe gründliche und vergleichende Untersuchung dieser Materialien nachgewiesen zu haben, dass sie 16 verschiedenen Bäumen angehören, nämlich 4 neuen bisher noch nicht aufgestellten Cinchona-Arten, 9 bereits benannten wahren Chinabäumen und 3 von ihm zwar auch der Gattung Cinchona unterstellten, aber von Anderen, wie oben schon angeführt, wegen wesentlicher Differenzen in der Gattung Ladenbergia oder Cascarilla untergebrachten sogenannten falschen Chinabäumen. Ich will sie hier übersichtlich und mit einigen Erörterungen vorführen und die sehr umfangreichen botanischen Beschreibungen derselben der Nachlese in der Abhandlung anheimstellen.

a. Die vier von Miquel als neu aufgestellten und beschriebenen Cinchona-Arten sind nun zunächst folgende:

1. *Cinchona euneura* Miq. betrifft die „Cinchona boliviana" in dem Herbarium von Hasskarl, aber nicht die „Cinchona Calisaya *var.* fina" von Weddell. War von Hasskarl 1853 in der Provinz Carabaya am Rio Grande, wo man den Baum „Cascarilla morada" und auch „Morada fina" nennt, gesammelt worden.

2. *Cinchona Hasskarliana* Miq. soll auf Java aus Samen, welchen Hasskarl wahrscheinlich in der nordperuvianischen Provinz Carabaya acquirirt hätte, hervorgegangen und dann von Junghuhn theils mit der Cinchona Calisaya und theils mit der Cinchona carabayensis *Wedd.*, welche letztere Cinchona-Art von Miquel, wie ich nachher weiter berichten werde, mit der Cinchona Pahudiana für identisch erklärt wird, verwechselt worden sein, bis sie v. Gorkom unterschieden habe, und ist Miquel der Ansicht, dass auch die „Cinchona Josephiana *var.* pubescens Wedd.", welche nachher nur als eine Varietät von der Cinchona Calisaya angesehen wurde, hierher gehöre. Miquel knüpft ferner daran die Bemerkung, dass, da diese neue Cinchona Hasskarliana von Junghuhn und seinem Gehülfen (Adjutor) mit der Cinchona carabajensis verwechselt worden und diese mit der Cinchona Pahudiana How. identisch sei (worüber ich gleich nachher unter 3. das Weitere berichten werde), die früheren Analysen der Rinde von der vermeintlichen Cinchona Pahudiana nur eine illusorische Bedeutung haben könnten. (Dass aber mit jenem „Adjutor" nur De Vry gemeint ist und die beregten Analysen nur diejenigen betreffen können, welche ich nach Demselben im Jahresberichte für 1864 S. 64 mitgetheilt habe, wird das Folgende genügend kundgeben).

Allein wie gründlich und tief in alle einzelnen Theile eingehend diese neue Cinchona-Art nun auch von Miquel botanisch untersucht und characterisirt worden ist, und obwohl er zur weiteren Bestätigung eine Beschreibung derselben nach *lebenden* Bäum-

chen von Dr. Scheffer zu Buitenzorg auf Java daran schliesst, so erscheint die Existenz dieser Cinchona als selbstständige natürliche Art doch noch gar sehr in Frage gestellt, und zwar durch ausführlich motivirte Reclamationen, welche De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland. 1870 p. 64—72) darüber erhebt. Sie betrifft nämlich das Individuum, welches im vorigen Jahresberichte S. 71 unter dem Namen

Cinchona Calisaya dubia aufgeführt worden, und welches De Vrij für ein Bastard-Erzeugniss von der Cinchona Calisaya vera durch den Pollen von der Cinchona Pahudiana erklärte, dessen Rinde übrigens sowohl von ihm als auch von Moens in Rücksicht auf den Gehalt an Chinabasen sehr werthvoll befunden worden war. Ganz speciell erörternd weist De Vrij nun nach, dass Hasskarl an der Einführung dieser fraglichen Cinchona auf Java durchaus keinen Theil haben könne, dass er ferner dieselbe während seines Aufenthalts auf Java unter seinen Augen und Umständen aus den genannten beiden Cinchonen hervorgehen gesehen habe, welche ihm über die hibride Erzeugung gar keinen Zweifel aufkommen gelassen hätten, dass er allerdings auch Junghuhn auf diese seine Beobachtung aufmerksam gemacht habe, dieser aber seines Wissens niemals, wenigstens öffentlich, ein Urtheil darüber ausgesprochen hätte, dazu auch gar nicht in die Lage gekommen sei, weil das fragliche Erzeugniss bis zu dessen Tode noch keine Blüthen hervorgebracht habe, und endlich dass dieses hibride Product bis zu der Zeit, wo er die Chinaplantagen auf Java auf immer verlassen habe, noch gar nicht zu Bäumchen herangewachsen wäre, um für Analysen brauchbare Rinden davon schälen zu können, dadurch also auch der ihm (er erklärt sich mithin selbst für den beregten Adjutor) wegen Verwechselung der Rinden für seine früheren Analysen gemachte Vorwurf von selbst wegfalle. De Vrij überlässt daher nun Botanikern von Fach die Entscheidung der Frage, ob man ein Kreuzungsproduct von der Cinchona Calisaya und Cinchona Pahudiana für eine neue Cinchona-Art erklären könne und dürfe. Er fordert endlich auch Miquel und v. Gorkom auf, einige blühende Stämme der Cinchona Calisaya vera in den Plantagen auf Java mit dem Pollen von der Cinchona Pahudiana zu befruchten, und will, wenn daraus das fraglich gemachte Kreuzungsproduct nicht hervorgehe, der erste sein, welcher seinen Irrthum öffentlich kundgebe.

Nach Miquel hat Moens in der Rinde der hierdurch fraglich gewordenen Cinchona Hasskarliana bei einer neuen Prüfung 2,714 bis 2,831 Procent Chinin gefunden (vergl. Jahresb. für 1869 S. 71).

3. *Cinchona subsessilis* Miq. Von dieser neuen Cinchona, welche auf Java nicht angebaut wird, hatte Hasskarl 1853 einige Exemplare aus der Provinz Carabaya mitgebracht, wo man sie theils „Cascarilla Zambo morada" und theils „Cascarilla amarilla" nennt. Je nach dem Standort hat sie Hasskarl für Cinchona purpurascens Wedd. und für Cinchona ovata R. & P. gehalten, während Howard wiederum die erstere als Cinchona erythroderma Pav. fraglich stellt und die letztere, als Cinchona pelletieriana Wedd. betrachtet. — Von der Cinchona pubescens Vahl soll sie sich durch grössere, breitere, fast sitzende und dichter weich behaarte Blätter unterscheiden. Ueber den Werth der Rinde davon ist nichts bekannt.

4. *Cinchona caloptera* Miq. Ist auf Java aus Samen hervorgegangen, welchen Hasskarl 1853 aus der Provinz Carabaya mit-

gebracht hatte, und hat sie dort lange für die wahre Cinchona succirubra Pav. gegolten, selbst nachdem diese letztere aus Ecuador von Engländern nach Java gebracht und cultivirt worden war, weil sie Junghuhn (Jahresb. für 1860 S. 37) irrig dafür gehalten und bestimmt hatte, weshalb Miquel ihr auch das Syn. „Cinchona succirubra Jungh." beilegt. Die Cinchona caloptera umfasst daher von der Cinchona, welche bisher auf Java als Cinchona succirubra figurirt hat, einen sehr grossen Theil, nach v. Gorkom (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 237) sogar 12000 Exemplare mit dem Bemerken, dass man auf Java ihre Zugehörigkeit zu der wahren Cinchona succirubra Pav. schon seit einigen Jahren in Zweifel gezogen habe, bis sie nun von Miquel, durch v. Gorkom und Scheffer darauf aufmerksam gemacht, als eine neue Cinchona erkannt und botanisch beschrieben worden ist. Diese Cinchona caloptera ist ferner von Hasskarl für die Cinchona pubescens var. Pelletieriana Wedd. und von Howard, der sie auch der Cinchona purpurea höchst ähnlich fand, für die Cinchona pallescens R. & P. angesehen worden.

Aus der Rinde von einem 3jährigen an einem sonnigen Orte gewachsenen Bäumchen der Cinchona caloptera bekam Moens 0,63 Proc. Chinin und 2,8 Proc. Cinchonin, und aus der Rinde eines 7jährigen im Schatten aufgewachsenen Baums nur 0,39 Proc. Chinin und 1,63 Proc. Cinchonin. Der Gehalt an Chinabasen erscheint somit weniger von dem Alter, wie von der Mitwirkung des Sonnenlichts abhängig zu sein. Jedenfalls steht aber der Werth dieser Cinchona weit unter dem der wahren

Cinchona succirubra Pav., aus deren Rinde von einem 3jährigen im Sonnenlichte gewachsenen Exemplar nämlich Moens 2,11 Proc. Chinin und 3,92 Proc. Cinchonin bekam, wogegen derselbe aus der Rinde eines 7jährigen, aber im Schatten aufgewachsenen Exemplars nur 1,23 Proc. Chinin und 2,78 Proc. Cinchonin erhielt, und bei der sich also derselbe Einfluss der Sonne zeigt.

Bei den zunächst von Java aus versandten Chinarinden wird man daher auch besonders darauf zu achten haben, dass man nicht die Rinde von der Cinchona caloptera bekommt, wenn man die Rinde von der wahren Cinchona succirubra Pav. haben will, und möglich wäre es auch wohl, dass die Rinde, welche De Vrij (Jahresb für 1869 S. 70) zur Untersuchung bekommen hatte, und deren Abkunft von der Cinchona succirubra Pav. er wegen eines schlechten Resultats in Zweifel zog, der Cinchona caloptera entnommen worden sein konnte.

Miquel bemerkt endlich, dass die Cinchona caloptera auch der Cinchona ovata Pav. ähnlich sei, während Hasskarl sie in einigen Beziehungen der Cinchona cordifolia Wedd., in anderen aber der Cinchona cordifolia Mutis nahestehend finde. Da nun diese beiden letzten Cinchonen einen gleichen Namen führen, aber doch bestimmt von einander verschieden sind, so schlägt Miquel vor, zur Vermeidung von Irrthümern und um der Mutis'schen Be-

nennung das Prioritätsrecht zu wahren, die Weddell'sche Cinchona cordifolia in Zukunft

Cinchona Weddeliana Miq. zu nennen, welchem Namen dann aber wohl bis zur allgemeinen Anerkennung das Synonym „Cinchona cordifolia Wedd." zugesellt werden müsste.

b. Die neun Cinchonen, welche Miquel dann unter bisher dafür gebrauchten Namen botanisch untersucht und auch beschrieben hat, sind:

1. *Cinchona Calisaya vera* Wedd. Aus der Abhandlung dieser so werthvollen Cinchona hebe ich Folgendes hervor. Die davon gegenwärtig auf Java vegetirenden Bäumchen und Bäume sind bekanntlich zu allererst aus Pflänzlingen von Paris (wo sie wahrscheinlich aus Samen von Weddell erzogen worden waren), darauf aus von Hasskarl mitgebrachten Samen, dann aus Pflänzlingen von den Plantagen in Englisch-Indien und schliesslich aus von Schuhkraft aus Bolivien eingesandten Samen hervorgegangen, und nach Miquel aus allen diesen verschiedenen Quellen nicht allein unter sich, sondern auch mit der Naturpflanze in Südamerika botanisch völlig übereinstimmend, wiewohl je nach den Localitäten und der Erzielung, namentlich in Rücksicht auf die Form und Grösse der Blätter, mehr oder weniger in einander übergehend, aber nicht wesentlich abweichend, wie z. B. aus Schösslingen hervorgehende Exemplare gewöhnlich rascher blühen und schmalere Blätter haben, während die aus den Plantagen in Englisch-Indien sich durch ungleich grössere, bis 11 Zoll lange und bis 6 Zoll breite Blätter auszeichnen, und wenn Junghuhn die aus dem Samen von Hasskarl hervorgekommenen Exemplare einmal für die im Jahresberichte für 1850 S. 29 characterisirte

Cinchona Calisaya var. Josephiana Wedd. annehmen zu können glaubte, so erklärt Miquel diese Weddel'sche Pflanze nur für eine solche Form, die man nicht als eine constante Spielart anzunehmen berechtigt sei. Dasselbe Urtheil hat ja aber auch Junghuhn (Jahresb. für 1858 S. 37) schon sogleich selbst an seine Angabe geknüpft, indem er sagt, dass beide von Weddell mit *vera* und mit *josephiana* unterschiedenen Varietäten von der Cinchona Calisaya in den Plantagen vertreten seien, dass auch die Josephiana-Form ein hoher Baum werden könne und dass beide Formen ihre Blätter bis zu dem Grade in der Gestalt und Grösse wechseln könnten, um selbst an einerlei Individuum die Blätter von beiden zugleich sich entwickeln zu sehen, und dass daher offenbar nur *eine* Cinchona Calisaya existire. — Dagegen stellt Miquel von der Cinchona Calisaya Wedd. die folgenden beiden Bäume als Varietäten auf:

a. *Cinchona Calisaya var boliviana*, wiewohl er über dieselbe auch nicht völlig sicher ist. Diese Cinchona betrifft den Baum, welchen Weddell 1846 oder 1847 in Bolivien fand, als eigenthümlich betrachtete und Cinchona boliviana nannte (Jahresb. für 1849 S. 57), der aber schon von ihm selbst 1855 und nachher auch von Planchon und Howard (Jahresb. für 1867 S. 73) der

Cinchona Calisaya als Varietät unterstellt worden ist. Die Rinde davon wird „Cascarilla morada" genannt. Und

b. *Cinchona Calisaya* var. *rugosa* Miq. Ist von Hasskarl in der Provinz Carabaya gesammelt und für die *Cinchona Calisaya* Wedd. gehalten worden. Von den Eingebornen wird sie „Ichu Calisaya" genannt. — Diese Cinchona scheint aber keinerlei Gemeinschaft mit der im Jahresberichte für 1862 S. 43 erwähnten „Cinchona rugosa Pav." zu haben.

Aus der Rinde eines 6jährigen, auf Java gezogenen Baums der Cinchona Calisaya vera hat Moens 4,96 Proc. Chinabasen erhalten, von denen 2,845 Chinin waren, und neuerdings aus der Rinde von einem 22,5 Centimeter im Umfange habenden Stamme sogar 3,67 Proc. reines Chinin und 3,812 Proc. Cinchonin, aber weder Chinidin noch Cinchonidin.

2. *Cinchona amygdalifolia* Wedd. steht nach Miquel der vorhin erwähnten Cinchona Calisaya var. rugosa sehr nahe und scheint der Entdecker Weddell daran übersehen zu haben, dass die Blätter auf der Unterseite in den Achseln der Nerven und deren Verzweigungen mit deutlichen Grübchen versehen sind.

3. *Cinchona scrobiculata* Humb. & Bonpl. ist sowohl der Cinchona amygdalifolia als auch der Cinchona Calisaya var. boliviana sehr nahe verwandt, aber im Werth der Rinde dagegen weit zurückstehend. Der Species-Name ist wenig kennzeichnend, indem die Blattgrübchen zweiter Ordnung in den Achseln der aus den Seitennerven entspringenden Zweignerven, denen der Name zu Grunde liegt, sich auch bei der Cinchona amygdalifolia, C. australis und C. Calisaya zeigen.

4. *Cinchona carabayensis* Wedd. Soll von Hasskarl in die Plantagen auf Java eingeführt und provisorisch als Cinchona ovata Pav. bezeichnet, aber von Junghuhn anfangs für die Cinchona pubescens Vahl und nachher für die Cinchona lucumaefolia Pav. gehalten worden sein. Dieses alles ist wohl richtig, aber diese Angaben betreffen eigentlich nicht die Weddell'sche Cinchona carabayensis, sondern die Cinchona, welche in den Plantagen auf Java von Anfang an am zahlreichsten vertreten war, welche ferner hauptsächlich in den letzten 10 Jahren, wie meine dieselben betreffenden Jahresberichte ausweisen, unaufhörliche Discussionen und selbst sehr heftige Befehdungen über ihre botanische Bedeutung und über ihren medicinischen Werth hervorgerufen hat, von welcher Junghuhn (Jahresb. für 1858 S. 38) später selbst behaupten zu müssen glaubte, dass aus ihr, wenn sie sich einmal nicht bestimmt als die Cinchona lucumaefolia Pav. erweisen sollte, eine neue Cinchona-Art aufgestellt werden müsse, und endlich zu einer solchen dann auch von Howard (Jahresb. für 1862 S. 44), der sie allerdings anfangs der Cinchona carabayensis Wedd. ähnlich fand, erhoben worden ist, indem er sie

Cinchona Pahudiana How. nannte und in der Nueva Quinologia of Pavon ausführlich botanisch characterisirte.

Nun aber hatte Miquel (Jahresb. für 1864 S. 62) diese so viel besprochene Cinchona schon 1864 ohne specielle Motivirung mit der „Cinchona carabayensis Wedd.“ für völlig identisch erklärt, diese specielle Begründung, wozu er sich dann durch die sogleich von Howard, De Vrij und auch von De Vriese erfolgten Proteste doch aufgefordert fühlen musste, aber bisher ganz auf sich beruhen lassen.. Kein Wunder also, dass jetzt Miquel bei dieser Gelegenheit alle ihm zu Gebote stehenden Materialien bis in die kleinsten Theile untersuchte und in einer über 3 grosse Folio-Seiten langen Abhandlung genau beschrieb, um damit nun factisch darzulegen, dass Cinchona carabayensis Wedd. und Cinchona Pahudiana How. völlig identisch seyen. In wie weit ihm dieses nun geglückt ist, müssen wir natürlich Botanikern von Fach zu entscheiden anheim stellen, wie solches auch De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 68) mit dem Bemerken erklärt, dass er bei Mittheilungen der Resultate seiner wissenschaftlichen quinologischen Arbeiten vorkommenden Falls sich so lange nur der Bezeichnung „Cinchona Pahudiana“ bedienen werde, bis sie von Weddell mit der Cinchona carabayensis, die Derselbe in der natürlichen Heimath gesehen habe, verglichen und damit als identisch erklärt worden wäre. Hierüber hat sich Weddell in seiner gleich nachher zur Referirung kommenden Arbeit bereits schon dahin ausgesprochen, dass er Cinchona carabayensis und Cinchona Pahudiana als 2 bestimmt verschiedene Cinchona-Arten aufstellen müsse. Wie denn auch Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 441) erklärt, dass er auch in Folge der neuen Arbeit von Miquel seine frühere Ansicht von der Eigenthümlichkeit der Cinchona Pahudiana nicht abändern könne.

Miquel theilt auch die Resultate mit, welche Moens bei der Prüfung der Rinden von ungleich alten Exemplaren dieser Cinchona Pahudiana (ev. C. carabayensis) auf ihren Gehalt an Chinabasen erhalten hat. Es lieferte die Rinde nach Procenten von

	Chinin	Cinchonin etc.
4 Jahre alten Exemplaren	0,82 bis 0,90	und 1,82 bis 0,97
6 „ „ „	Spur „ 0,59	„ 0,29 „ 0,72
11 „ „ „	Nichts	0,25,

woraus hervorgeht, dass in dieser Cinchona der Gehalt an Chinabasen sich merkwürdig mit dem Alter vermindert. Welchem Loos diese jedenfalls nicht sehr werthvolle Cinchona auf Java bereits anheimgefallen ist, habe ich schon im vorigen Jahresberichte S. 69 nach v. Gorkom mitgetheilt.

Als eine Varietät von dieser Cinchona Pahudiana (event. C. Carabayensis) stellt Miquel die

Cinchona lanceolata auf, welche gleich zu Anfange durch Hasskarl in die Pflanzungen auf Java gekommen ist, und welche Junghuhn dann ganz irrigerweise für die davon ganz verschiedene Cinchona lanceolata R. & P. erklärt haben soll, was aber doch nicht ganz zutrifft: Junghuhn (Jahresb. für 1858 S. 37) hatte nämlich diese Cinchona gleich bei seinem Antritt als Director schon mit dem Namen „Cinchona lanceolata“ bezeichnet in den Plantagen auf Java angetroffen, den Namen ihr also nicht beigelegt, und nachher (das. für 1860 S. 37) fand er sie bei einer botanischen Revision der überhaupt in den Pflanzungen vorhandenen Cinchonen vielmehr der Cinchona lucumaefolia Pav. so ähnlich, dass er sie höchstens nur als eine Spielart davon zu nehmen geneigt war, welches Urtheil er aber doch noch von den davon zu erwartenden Blumen und Früchten abhängig machte. Im Wesentlichen vermochten nun sowohl Miquel als auch v. Gorkom und

Scheffer nur die Cinchona carabayensis Wedd. darin zu erkennen.

5. *Cinchona officinalis* L. ist aus den Pflanzungen in Englisch-Indien in die auf Java eingeführt worden und umfasst nach Miquel die Cinchona Condaminea Humb., und die Cinchona Uritusinga Pav. — Von den cultivirten Exemplaren ist die von Hasskarl bei Uchubamba in Peru gesammelte und als „Cinchona Condaminea Lamb. und lancifolia Wedd." (welche Howard mit der „Cinchona lancifolia R. & P. vereinigt) betrachtete Cinchona nicht verschieden.

6. *Cinchona lancifolia* Mutis oder Cinchona Condaminea var. lancifolia Wedd. Die auf Java aus von Karsten eingesandten Samen gezogene Pflanze betrifft die in den Jahresberichten für 1858 S. 34, für 1860 S. 35 und für 1864 S. 78 aufgeführte „Cinchona lancifolia var. discolor Karsten. Liefert eine gute Rinde, indem dieselbe von einem 11jährigen an einem sonnigen Ort gewachsenen Exemplar bei der Prüfung (von Moens?) 1,757 Proc. Chinin und 2,577 Proc. Cinchonin ergab (die Summe beider wird zu 3,334 Proc. angegeben, welche nicht passt, und es muss dieselbe auf 4,334 erhöht oder wie wahrscheinlicher die Menge des Cinchonins auf 1,577 vermindert werden). — Die von dieser Varietät in der Heimath gewonnene Rinde ist nach Karsten (Jahresb. für 1858 S. 51) die „China de Pitayo" unseres Handels.

7. *Cinchona ovata* R. & P. Als dazu gehörig beschreibt Miquel von Hasskarl erhaltene Exemplare, welche Derselbe mit „Cinchona ovata Wedd." (nicht C. ovata R. & P.) und mit „Cinchona pubescens Vahl" bezeichnet hatte, welche letztere wiederum Howard als „Cinchona rufinervis Wedd." bestimmt hat.

8. *Cinchona pubescens* Vahl & Weddell. Ist nach Exemplaren von Weddell nur ganz kurz beschrieben worden.

9. *Cinchona micrantha* Wedd. Die in den Plantagen auf Java vorhandene Cinchona micrantha entspricht völlig den Exemplaren, welche Miquel unter diesem Namen von Weddell erhalten hatte, ob aber auch die *Cinchona micrantha* R. & P. damit völlig identisch ist, konnte Miquel nach den Abbildungen von Howard nicht sicher ermitteln.

c. Von den durch Endlicher, Klotzsch, Weddell und Karsten aus der Gattung *Cinchona* ausgeschiedenen Cinchoneen behandelt Miquel endlich noch, aber nur kurz die folgenden drei:

1. *Cinchona magnifolia* R. & P. = Ladenbergia magnifolia Klotzsch. Cascarilla magnifolia Wedd. Bei derselben berichtigt Miquel einige Fehler in der Beschreibung von Weddell. — Soll bekanntlich auch die „Cinchona oblongifolia Mutis" betreffen und die China nova granatensis (Jahresb. für 1862 S. 42) liefern.

2. *Cinchona Moritziana* Karsten (Jahresb. für 1862 S. 38) = Ladenbergia Moritziana Klotzsch. Beschreibt Miquel nach einem von Hasskarl in der peruvianischen Provinz Uchubamba, wo die Eingebornen sie „Cascarilla Calisaya nennen, gesammelten Exemplar.

3. *Cinchona carua* Miq. = Cascarilla carua Wedd. Ist von Hasskarl in der Provinz Carabaya in Peru, wo man sie „Mule Cascarilla" nennt, gefunden worden.

Dann hat Weddell (in der S. 5 sub 39 bezeichneten Broschüre, und in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870" Nr. 42, 43, 44, 45, 46, 47 und 48) auf Grund seiner früheren (Jahresb. für 1849 S. 50) Nachforschungen in der Heimath der Chinabäume und seiner seitdem stets fortgesetzten Studien, so wie der neueren Arbeiten von Howard, Markham, Karsten, Planchon, Delondre & Bouchardat, Pritchett, v. Gorkom, Miquel etc. die Gattung Cinchona ganz neu systematisch bearbeitet, und nach einer allgemeinen Einleitung, worin er die Aufstellung aller ihr angehörigen Chinabäume zu *Arten* oder Species, *Unterarten*, *Varietäten* und *Subvarietäten* zu begründen und zu rechtfertigen sucht, die folgende dieser botanischen Distribution entsprechende Uebersicht davon gegeben, worin die eigentlichen Arten (1—33) mit gewöhnlicher Schrift, die Varietäten und Subvarietäten mit Petit-Schrift (die ersteren mit vorangesetzten griechischen und die letzteren mit vorangesetzten römischen Buchstaben), und die Subspecies (Unterarten) mit gewöhnlicher stehender Schrift ohne vorgesetzte Buchstaben gedruckt worden sind:

I. Stirps *Cinchonae officinalis*

Ramus A: Euofficinales

1. *Cinchona officinalis* L. C. Condaminea et vera Wedd. Hook. fil. in Bot. Mag. 1863. Howard: Congress 1856.
   - α. C. *Uritusinga* How. Pav. C. macrocalix δ Uritusinga DeC. academica Guib. C. lancifolia, var. ι Mutis, Markh.
   - β. C. *Condaminea* Humb. & Bonpl. How. C. Chahuarguera Pav. DeC. C. lancifolia Mutis var. μ Markh.
   - γ. C. *Bonplandiana* Howard.
     - a. C. *colorata* How. C. Chahuarguera var. Pav.
     - b. C. *lutea* Howard.
     - c. C. *angustifolia* How. C. officinalis var. lanceolata Brought.

   Cinchona crispa Tafalla. C. officinalis δ crispa How. C. violacea Pav. C. lancifolia Mutis var. ε Markh.

Ramus B: Macrocalycines

2. *Cinchona macrocalix* Pav. DeC. Howard. C. Condaminea β Candollii Wedd. Planchon.

   Cinchona Palton Pav.
   Cinchona suberosa Pav.
   Cinchona coccinea Pav.
   Cinchona heterophylla Pav.

3. *Cinchona lucumaefolia* Pav. C. macrocalix γ lucumaefolia Decandolle. C. Condaminea γ lucumaefolia Wedd. C. lancifolia Mutis var. η Markh.
   - β. C. *stupea*. C. stupea Pav.

4. *Cinchona lanceolata* Ruiz & Pavon, Howard, Planchon. C. lancifolia β. lanceolata DeC.

Ramus C: Lancifoliae.

5. *Cinchona lancifolia* Mutis, Humb., DeC., Planch., Karst.; C.

Condaminea δ lancifolia Wedd. C. angustifolia R. & P.

α. C. lancifolia vera How.

β. C. lancifolia rubra Wedd. C. lancifolia „Red variety" How. — Quinquina rouge de Mutis, Delond. & Bouch. (non Mutis nec alior.).

γ. C. lancifolia obtusata Karst.

δ. C. lancifolia Calisaya Wedd.

ε. C. lancifolia discolor Karst.

Cinchona Forbesiana Howard.

6. *Cinchona amygdalifolia* Wedd. Planchon.

II. Stirps *Cinchonae rugosae.*

Ramus A: Eurugosae.

7. *Cinchona Pitayensis* Wedd. Planch. How. Cinchona Condaminea var. pitayensis. Wedd.

α. Cinchona pitayensis colorata.

β. Cinchona pitayensis Trianae. Cinchona Trianae Karst.

γ. Cinchona pitayensis pallida.

δ. Cinchona pitayensis amalguerensis Planch.

Cinchona corymbosa Karst.

8. *Cinchona rugosa* Pavon. Cinchona Mutisii var. rugosa Planchon.

β. Cinchona rugosa crispa. C. Mutisii var. crispa Wedd. C. parabolica Pav. C. quercifolia β crispa Pav.

9. *Cinchona Mutisii* Lamb. Wedd. Cinchona microphylla Mutis, Pavon. C. quercifolia Pavon.

10. *Cinchona hirsuta* R. & P., Lamb., Wedd., How.; Cinchona cordifolia β Rhode; C. pubescens γ hirsuta DeC.

Ramus B: Pahudianae.

11. *Cinchona carabayensis* Wedd.

12. *Cinchona Pahudiana* Howard.

13. *Cinchona asperifolia* Wedd.

14. *Cinchona umbellulifera* Pav.

15. *Cinchona glandulifera* Ruiz & Pavon. DeC. Wedd.

16. *Cinchona Humboldtiana* Lamb. Wedd. Planch. C. villosa Pav. β Cinchona Humboldtiana conglomerata Pav.

III. Stirps *Cinchonae micranthae.*

Ramus A: Scrobiculatae.

17. *Cinchona australis* Wedd. Planch.

18. *Cinchona scrobiculata* Humb. & Bonpl. DeC. Wedd.

β. Cinchona scrobiculata Delondriana Wedd.

19. *Cinchona peruviana* How. Planch. C. peruviana α vera How.

20. *Cinchona nitida* Ruiz & Pavon. How. Cinchona lancifolia α nitida DeC. C. peruviana β nitida How.

Ramus B: Eumicranthae.

21. *Cinchona micrantha* Ruiz & Pavon, Decandolle, Weddell, Howard, Planchon.

α. Cinchona micrantha huanucensis. C. peruviana γ micrantha How.
  a. albiflora Pöppig
  b. roseiflora Pöppig.

β. Cinchona micrantha Reicheliana How.

γ. Cinchona micrantha affinis Wedd. C. micrantha β oblongifolia Wedd. C. micrantha Howard.

δ. Cinchona micrantha calisayoides..

ε. Cinchona rotundifolia. C. micrantha rotundifolia Wedd.

IV. Stirps *Cinchonae Calisayae.*

22. *Cinchona Calisaya* Wedd. Planchon.
 α. *Cinchona Calisaya* vera Wedd.
  a. glabra
  b. pubera.
 β. *Cinchona Calisaya microcarpa.*
 γ. *Cinchona Calisaya boliviana.* Cinchona boliviana Wedd.
 Cinchona Calisaya morada Wedd.
  a. glabra
  b. pubescens.
 δ. *Cinchona Calisaya oblongifolia.*
 ε. *Cinchona Calisaya pallida.*
 Cinchona Josephiana. Cinchona Calisaya β josephiana Wedd.
  a. glabra.
  b. pubescens.
  c. discolor.

23. *Cinchona elliptica* Wedd. (nov. spec.).

V. Stirps *Cinchonae ovatae.*

Ramus A: succirubrae.

24. *Cinchona purpurea* R. & Pav. Lamb. DeC. C. pubescens β purpurea Wedd. C. cordifolia Mutis var. α Markh.

25. *Cinchona rufinervis.* Cinchona ovata β rufinervis Wedd.

26. *Cinchona succirubra* Pav., Klotzsch, How., Planch. Cinchona cordifolia Mutis var. ε Markham.
 Cinchona erythroderma. Cinchona ovata γ erythroderma Wedd.
 Cinchona rosulenta How. Cinchona cordifolia Mutis β Markh.
  (Quinquina Carthagène rosé: Delond. & Bouch.)
 Cinchona erythrantha Pav. How.

Ramus B: Euovatae.

27. *Cinchona ovata* R. & P. Wedd. C. pubescens Lamb. C. pallescens Rz. C. pubescens β ovata DeC. C. rubicunda Tafalla?
 α. *Cinchona ovata genuina.* C. pallescens β ovata How.
 β. *Cinchona ovata vulgaris.* C. ovata α Wedd.
 γ. *Cinchona ovata pallescens.* C. pallescens α How.
 Cinchona palalba Pav. C. cordifolia Mutis var. δ Markh.

Ramus C: Cordifoliae.

28. *Cinchona cordifolia* Mutis. Lamb. How.
 Cinchona lutea Pav. Cinchona cordifolia Planch.
 Cinchona platiphylla. C. cordifolia Wedd. C. cordifolia δ peruviana Karst. C. ovata var. cordata How.
 Cinchona subcordata Pav.
 Cinchona rotundifolia Pav. C. cordifolia β rotundifolia Wedd.

29. *Cinchona Tucujensis* Karst.

30. *Cinchona pubescens* Vahl. Lamb. DeC. Wedd. How.
 Cinchona pelletieriana Wedd. How. C. pubescens var. pelletieriana Weddell, Planchon.
 Cinchona obovata Pav. C. discolor Klotzsch.
 Cinchona viridiflora Pav.

31. *Cinchona purpurascens* Wedd.
 Cinchona decurrentifolia Pav. Planch.

32. *Cinchona Chomeliana* Wedd.

33. *Cinchona barbacoensis* Karst.

Selbstverständlich schliesst diese Uebersicht nur alle wahren Cinchona-Arten oder *echten Chinabäume* ein, und ist die viel grössere Anzahl derselben, welche bisher davon unterschieden wurden, darin wiederum auf 33 wahre Naturformen reducirt worden, welche Reduction und Distribution wir einer kritischen Beurtheilung der Botaniker von Fach mit dem Bemerken überlassen, dass sie wenigstens allen gegenwärtigen Errungenschaften volle Rechnung zu tragen erscheinen und daher wohl bis auf Weiteres anerkannt werden müssen.

In den dieser Uebersicht angeschlossenen „erläuternden Bemerkungen" bespricht Weddell noch speciellere botanische Verhältnisse dieser Chinabäume, so wie bei einigen auch, hauptsächlich nach den Angaben von Howard und Delondre & Bouchardat, die davon herstammenden Chinarinden und deren Gehalt an Chinabasen kurz bezeichnet worden sind, woraus ich nur einzelne Angaben über die Abstammung der Chinarinden des Handels hervorzuheben habe:

Die *West-Carthagena bark der Engländer* ist die Rinde von der Cinchona Palton.

Die *Quinquina jaune Guayaquil* von Delondre & Bouchardat schreibt Weddell der Cinchona coccinea zu. Die China de Guayaquil von Berg (Jahresb. für 1865 S. 47) ist daher offenbar eine andere China.

Die *rothe Carthagena-Rinde* von Delondre & Bouchardat ist das Product von der „Cinchona lancifolia" rubra. — Die *China rubra* Mutis (Quina roja s. rosa) gehört dagegen der Buena s. Cascarilla magna Wedd., einem unechten Chinabaume an.

Die *Quinquina orangé* Mutis s. *jaune orangé* Del. & Bouch. s. China flava dura der Deutschen gehört der „Cinchona lancifolia vera" an, während die „Cinchona lancifolia obtusata" nur eine geringe *China flava fibrosa*, die „Cinchona lancifolia Calisaya" die so vortreffliche *China bogotensis* (China Calisaya de Bogota) und die „Cinchona lancifolia discolor" die *weiche Columbia-Rinde* der Engländer liefern.

Die verschiedenen Arten von *China Pitayo* s. *de Popayan* werden von den verschiedenen Varietäten der „Cinchona pitayensis" und auch von der „Cinchona corymbosa" gewonnen.

Die Rinde von der „Cinchona Humboldtiana" soll in Deutschland als *China Jaèn nigricans* vorkommen, während die Rinde der „Cinchona Humboldtiana conglomerata" vielmehr mit der China Loxa vera übereinstimmt.

Die beste *China grisea* wird gegenwärtig von der „Cinchona peruviana" gesammelt; dieselbe soll bis 3 Proc. Cinchonin und Cinchonidin, aber kein Chinin (?) enthalten. Das Cinchonidin darin betrifft die von Wittstein entdeckte und so genannte Chinabase, welche Weddell jetzt mit *Paltochin* bezeichnet, um sie nicht mit dem mit Cinchonin isomerischen Cinchonidin zu verwechseln.

Die Rinde der „Cinchona micrantha calisayoides" ist von Guibourt für eine *Calisaya blanca* gehalten worden und nach How-

ard auch eben so reich an Chinin wie die echte Calisaya, während die Rinde der „Cinchona micrantha rotundifolia" reich an Chinaroth ist und der China rubra ähnlich aussieht.

Die „Cinchona purpurea" liefert nach Reichel und Howard die Varietäten der *China Huamalies* des Handels.

Die gewöhnliche *China carabaya*, wie sie namentlich von Delondre & Bouchardat abgebildet worden, ist nicht, wie Weddell früher angab, das Product von der jetzt zu einer eignen Species erhobenen „Cinchona rufinervis", sondern das Erzeugniss von der neu errichteten „Cinchona elliptica", während die Rinde der „Cinchona rufinervis" viel Aehnlichkeit mit Calisaya-China hat und derselben beigemengt wird, daher Weddell dieselbe *Calisaya leger* und *Pseudocalisaya* nennt.

Die Rinde von der „Cinchona rosulenta" glaubt Weddell für die China erklären zu können, welche Delondre & Bouchardat in ihrem Werke *Quinquina de Carthagene rosé* genannt haben und worin Wittstein zuerst das Cinchonidin gefunden hat, welches Weddell „Paltochin" nennt.

Von der „Cinchona ovata genuina" kommt die *Pata de Gallareta* oder die China, worin Howard nur 1,06 Proc. Aricin (Cusconin) und nur 0,08 Proc. Cinchonin fand.

Die Rinde von „Cinchona palalba" soll die *Quinquina blanc de Lima* von Guibourt und eben so werthlos sein wie die der Cinchona ovata.

Von der „Cinchona cordifolia" kommt die *China flava* Mutis, von der „Cinchona lutea" die *China Jaen pallida*, während „Cinchona subcordata" und „Cinchona rotundifolia" die *China loxa nigricans* liefern.

Von der „Cinchona tucujensis" ist bekanntlich früher nach Karsten die *China de Maracaibo* gesammelt worden, und sie soll nun die China betreffen, welche seit 1867 unter dem Namen *China de Puerto Cabello* als eine neue China (Jahresb. für 1869 S. 83) in den Handel gekommen ist.

Von der „Cinchona pubescens" glaubt Weddell gleichwie Howard die *China de Cusco fusca* ableiten zu können, aber die *China de Cusco vera*, worin zuerst das Aricin (Cusconin) gefunden wurde, erklärt Weddell für das Product von der Cinchona Pelletieriana. Bekanntlich hat Howard auch in der Rinde von der Cinchona obovata ziemlich viel Aricin (Cusconin) gefunden.

Cultur der Chinabäume. Ueber die botanische Bedeutung und über einige statistische Verhältnisse der in den Pflanzungen

auf *Java* vorhandenen Cinchona-Arten von Miquel ist schon in einem vorhergehenden Artikel S. 102—111 in so weit referirt worden, dass aus dessen Abhandlung hier nur noch eine übersichtliche Zusammenstellung der in den Pflanzungen wirklich cultivirten Cinchonen und deren Anzahl im Jahr 1869 nachzutragen übrig geblieben ist:

Arten		Anzahl
Cinchona Calisaya vera Weddell Cinchona Calisaya var. boliviana Cinchona Hasskarliana Miq. (Cinchona Calisaya dubia)	zusammen	884207
Cinchona succirubra Pav.		67955
Cinchona caloptera Miq.		12000
Cinchona lancifolia var. discolor		814
Cinchona officinalis L.		67019
Cinchona micrantha R. & P.		409
Cinchona carabayensis Wedd.		909155
Cinchona carabayensis var. lanceolata		?

Abgesehen von der letzteren in Summa = 1,941559, also nahezu 2 Millionen Chinabäume, wovon die Cinchona carabayensis (ev. Pahudiana) fast die Hälfte ausmacht. Die neue botanische Bedeutung einiger der hier aufgeführten Arten ist aus dem vorhergehenden Artikel aufzufassen. Miquel führt von der Cinchona succirubra und Cinchona caloptera zusammen 79,955 Exemplare auf, und habe ich hier für die letztere 12000 davon abgezogen, welche davon nach v. Gorkom in den Plantagen vorhanden sein sollen. Nach Miquel sind die Rinden der ersten 4 Cinchonen die besten und allen anderen vorzuziehen, während die folgenden 4 Cinchonen auch noch gute Rinden liefern, aber die letzten beiden so schlechte, dass ihre weitere Vermehrung aufgegeben werden müsse.

An diese Nachrichten schliessen sich ferner zwei Berichte über den Zustand und die Verhältnisse der Chinaplantagen auf Java, wovon den einen für das letzte Vierteljahr 1869 unterm 16. März 1870 der „Med. Staatscourant" bringt und den anderen v. Gorkom (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 S. 237) für das erste Vierteljahr 1870 abgegeben hat. Was die Arten der Cinchonen und deren Anzahl anbetrifft, so wird es hier genügen, wenn ich sie nach der letzten Angabe von v. Gorkom mittheile, zufolge welcher Ende März 1870 vorhanden waren:

Arten	Anzahl
Cinchona Calisaya Cinchona Hasskarliana	1116884
Cinchona succirubra Pav. Cinchona caloptera Miq.	142872
Cinchona officinalis L.	192019
Cinchona lancifolia var. discolor	43079
Cinchona micrantha	612
in Summa also =	1495466

Exemplare auf allen Stufen der Entwickelung, welcher Anzahl dann aber auch noch die hier nicht mit berechneten 909155 Stück von der Cinchona carabayensis oder Pahudiana zuzuzählen sein würden, wodurch sie auf 2,404621 steigt. Ziehen wir von den 1,495466 dagegen 1,082404 (d. h. die Anzahl, welche von Miquel's Uebersicht bleibt, nachdem davon jene 909155 abgezogen worden sind)

ab, so erhält man 413062 oder die Anzahl, um welche sich die *werthvollen* Cinchonen seit Miquel's Abschätzung (seit etwa 1 Jahr?) jedenfalls sehr bedeutungsvoll vergrössert hat, da man die für *werthloser* erklärte Cinchona carabayensis oder Pahudiana nicht weiter mehr zu vervielfachen scheint (vergl. Jahresb. für 1869 S. 69).

v. Gorkom schätzt die vorhandene Anzahl von der Cinchona Hasskarliana (C. Calisaya dubia) auf etwa 80000, nach deren Abzug die Anzahl der Cinchona Calisaya vera auf 1,036884 herabsinken würde. Beträgt ferner die Anzahl der Cinchona caloptera nach v. Gorkom 12000, wie schon im Vorhergehenden angegeben worden ist, so bleiben nach deren Abzug 130000 Exemplare für die Cinchona succirubra Pav. übrig.

Man sucht die Cultur der Chinabäume aus den eigentlichen Pflanzungen auch noch weiter zu verbreiten, indem v. Gorkom angibt, dass schon 1320 Pflänzlinge an Privat-Unternehmer abgegeben worden seien, dass ferner 1280 Pflänzlinge für Staatsrechnung zur Versendung nach der Westküste von Sumatra und nach Soerakarta (Kartasura?) bereit ständen, und dass dadurch in 1 Jahre ungefähr schon 9000 Chinabäume theils durch Private und theils auf Landesrechnung auf dem Archipel verbreitet worden wären, über welche auch günstige Nachrichten eingingen.

Ferner berichtet v. Gorkom, dass man von den durch Stürme und andere Missstände vernichteten Chinabäumen die Rinde sorgfältig abgeschält habe und dadurch ungefähr 1600 Pfund trockner Rinden, meist von den besten Sorten, gewinnen werde, und dass ein schon wieder zur Versendung bereit liegender Vorrath von Chinarinde auf einen beurtheilenden Bericht aus Europa über die ersten 932 Pfund Chinarinden warte, welche im September 1869 dahin versandt worden wären, und worüber vorläufig von der Factorei der Niederländischen Handels-Maatschappy eingezogene Erkundigungen sehr günstig lauten sollten.

Von der Cinchona officinalis L. hat Moens, wie v. Gorkom mittheilt, die Rinde untersucht und darin 3,71 Proc. Chinabasen gefunden, woraus er 1,61 reines Chinin und 0,40 Cinchonidin, aber kein Chinidin zu isoliren vermochte.

Verschiedene, besonders in dem Bericht des Staatscourants vorkommende Mittheilungen über die Bewirthschaftung der Plantagen glaube ich hier übergehen zu dürfen. Ausführlicheres darüber ist auch in einem von v. Gorkom an Hasskarl gerichteten und in Nr. 34 der „Flora" von 1869 mitgetheilten Schreiben zu lesen.

Von der vorhin erwähnten, im September 1869 gemachten ersten Sendung javanischer Chinarinden hat die Niederländische Handels-Maatschappij hinreichende Proben aller darin vertretenen Sorten in versiegelten und gehörig bezeichneten Paqueten an J. Jobst (Buchn. N. Repert. XIX, 341) zur Untersuchung und Begutachtung eingesandt, so wie auch dabei demselben die Resultate mitgetheilt, welche Gunning bei der Analyse aller dieser Rindenproben nach der von ihm ermittelten und weiter unten vorkommenden neuen

Methode erhalten hatte. Jobst hat sich dann gleich daran gemacht und die erhaltenen Resultate mit denen von Gunning vergleichend bereits mitgetheilt, so wie darüber auch sein Urtheil daran geknüpft. Er hat jedoch nur den Gehalt an in Aether löslichen und an in Aether unlöslichen Chinabasen bestimmt, und die dazu gewählte Methode nicht mit angeführt. Die erhaltenen Rinden sind nun

Nr. I. *Java Königs-Chinarinde.* Dieselbe besteht aus einfach bis doppelt aufgerollten, 2 bis 7 Zoll langen und federkieldicken bis 1/2 Zoll im Durchmesser haltenden Rindenstücken. Die Rinde selbst nur bis 1 Linie dick. Die Röhren sind aussen fahlbraun, mit Längsfurchen, schwachen Querrissen und stellenweise auch mit Korkwarzen versehen. Der Bast ist hellgelb gefärbt.

Gunning bekam daraus 5,5 Proc. Chinabasen, wovon sich 3,5 in Aether lösten und viel Chinidin einschlossen, und 2,0 von Aether nicht gelöst wurden.

Jobst bekam daraus nur 3,2 Proc. Chinabasen, welche viel Chinidin (Conchinin) und Cinchonin, dagegen nur eine Spur Chinin, aber kein Cinchonidin umfassten.

Nr. II. & III. *Java Königs-Chinarinde.* Bestand aus hübsch aussehenden, geraden, 7 Zoll langen und 5 bis 6 Linien im Durchmesser haltenden Röhren. Die Rinde selbst etwa 1 Linie dick, aussen grau, hin und wieder mit Flechten besetzt und mit kaum ausgesprochenen Längsfurchen und Querrissen versehen. Der Bast hell- bis dunkelgelb.

Gunning fand darin 3,4 Procent Chinabasen, wovon sich 2,1 in Aether lösten und wenig Chinidin einschlossen, aber 1,3 in Aether nicht lösten.

Jobst erhielt daraus 3,5 Procent Chinabasen, wovon 1,7 Chinin waren, und der Rest aus Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin und einer amorphen Chinabase bestand.

Nr. IV. *Java Königs-Chinarinde.* Diese Sorte war der vorhergehenden ziemlich ähnlich, im Allgemeinen aber etwas schwächer und fahler. Der Bast dunkelgelb. Einige braune Stücke erinnerten an Huamalies-China.

Gunning fand darin 2,5 Proc. Chinabasen, von denen sich 1,5 in Aether lösten und wenig Chinidin enthielten, während 1,0 davon in Aether unlöslich war.

Jobst erhielt daraus 1,9 Procent Chinabasen, wovon 0,5 Chinin waren und der Rest aus Cinchonin, Cinchonidin, Chinidin und einer amorphen Base bestand.

Nr. V. *Braune Java-Rinde.* Bestand aus grauen, graubraunen und braunen, 8 Zoll langen und 5 bis 6 Linien im Durchmesser haltenden Röhren und auch platten Stücken. Auf der Oberfläche zeigten sich Längsfurchen, aber keine Querrisse. Die Rinde selbst etwa 1 Linie dick. Der Bast rothgelb. Jobst hält sie für die Rinde der berüchtigten Cinchona Pahudiana.

Gunning fand darin 2 Proc. Chinabasen, wovon 1,1 in Aether löslich und 0,9 darin unlöslich waren.

Jobst bekam daraus 1,2 Proc. Chinabasen, welche hauptsächlich aus Cinchonin und einer amorphen Base bestanden, und nur Spuren von Chinin, aber weder Cinchonin noch Chinidin auswiesen.

Mit Ausnahme von Nr. II & III hat also Jobst in den übrigen Proben viel weniger Chinabasen gefunden wie Gunning, was vielleicht von einer verschiedenen Bestimmungsmethode abhängen kann, vielleicht auch noch davon, dass Gunning die Rinden vor dem Abwägen bei +100° trocknete, was Jobst möglicherweise nicht gethan hat, wenigstens hat er es nicht bemerkt. Jobst spricht sein Urtheil nun folgendermaassen aus:

„Aus den Zahlen meiner Analysen geht hervor, dass die allein nutzbare Chinabase, das wahre Chinin, nur in den Rindenproben Nr. II & III in einem Grade vertreten ist, welcher dieselben einer sehr ordinären Calisaya, wie diese jetzt öfter in den Handel kommt, annähernd gleichstellt. Es kann deshalb so, wie die javanischen Chinarinden heute sich darstellen, von deren Verwendung zur Chininfabrication noch keine Rede sein, es ist vielmehr vom Standpunkt der Fabrikanten aus zu wünschen, dass diesen Culturen, gleichwie den Himalaya-Anpflanzungen der Engländer noch einige Jahre mehr Wachsthum gegönnt werden möge, so sehr man auch in diesem Augenblicke um bessere Fabrikrinden, namentlich halbwegs entsprechende Calisaya-China verlegen ist. Dagegen könnten nach ihrem Gehalt, nach dem hübschen Aeusseren und nach dem für die Proben gestellten Preise (1 Rthlr. pro 1 ℔) die Rinden Nr. I, II & III und vielleicht auch IV heute schon statt der grauen und braunen Medicinalrinden (Huanuco und Loxa-China) um so eher verwendet werden, als die Seltenheit dieser Rinden, aus den mangelnden Zufuhren zu schliessen, in den amerikanischen Culturbezirken (soll wohl „in der südamerikanischen natürlichen Chinazone“ heissen) einen bedenklichen Grad erreicht haben muss.“

Nach den vielen bisherigen und auch in diesem Jahresberichte wieder mitgetheilten zahlreichen Analysen hätte man im Allgemeinen wohl ein besseres Urtheil erwarten können. Allein es entspricht den von v. Gorkom (Jahresb. für 1869 S. 69 f.) ausgesprochenen Ansichten in Folge der Seite, von welcher es gekommen, in der Art, dass es für den Handel bis auf Weiteres wohl maassgebend werden dürfte. Inzwischen ist dieses Urtheil doch schon der Art ausgefallen, dass es, was sehr zu wünschen steht, die Unternehmer wohl nicht entmuthigen wird, ihre hoffnungsvollen Pflanzungen mit dem bisherigen Ernst fortzuführen.

Diese 4 Proben von javanischen Chinarinden sind ferner von Henkel (Buchn. N. Repertor. XIX, 656) pharmacognostisch characterisirt worden.

Auch Henkel erkennt die Rinden aus den Plantagen sowohl auf Java als in Ostindien von den Rinden gleichen Ursprungs aus der Chinazone in Südamerika so wesentlich verschieden, dass sie jedenfalls, nachdem sie bereits Handelsartikel zu werden angefangen haben, eine besondere Beschreibung beanspruchen. Der Ein-

fachheit wegen wollen wir die ersteren *Culturrinden* und die letzteren *Naturrinden* nennen. Die Verschiedenheiten, welche beide bei einer Vergleichung schon auf den ersten Blick im Ansehen, dann aber auch bei näherer Untersuchung in ihrer Organisation und in ihrem Gehalt an Chinabasen darbieten, hängen offenbar wesentlich ab von den ungleichen terrestrischen und kosmischen Einflüssen auf die Chinabäume in der natürlichen Heimath und in den neuen Culturplätzen, aber gewiss auch von dem sehr verschiedenen Alter der Bäume, indem man sie ja an letzteren von ungleich viel jüngeren Bäumen gewinnt, wie solches in der natürlichen Heimath der Fall ist. Ueber den Gehalt an Chinabasen in den Culturrinden habe ich schon in den vorhergehenden Jahresberichten, so wie auch hier wieder im Vorhergehenden und Nachfolgenden häufige Mittheilungen zu machen Gelegenheit gehabt, auch verdanken wir Howard bereits einzelne interessante Nachweisungen über die äusseren und anatomischen Verhältnisse derselben, aber für unsere pharmacognostischen Kenntnisse der Culturrinden, wie sie aus den Plantagen in den Handel gebracht worden, ist die folgende Characteristik der genannten 4 Rinden von Henkel wohl der erste ernste Anfang:

a. Die *Java Königs-Chinarinde* Nr. 1 besteht aus von beiden Seiten her eingerollten Rindenstücken von graubräunlicher Farbe, stellenweise aschgrau und schwärzlich gefleckt, und durchschnittlich von der Dicke eines kleinen Fingers; einzelne Stücke von überwiegend grauer Farbe, mit sehr spärlichen Flechtenresten bedeckt, zeigen auf dem Periderma wenige feine und kurze Querrisschen, ähnlich jenen der Loxa, neben sehr regelmässigen Längsrunzeln, während andere dicht bedeckt sind mit zahlreichen, stellenweise zu unterbrochenen Leisten zusammenfliessenden Korkwarzen von brauner Farbe. Die Innenfläche der Röhren ist stark gestreift, blassgelb, stellenweise mit einem Stich ins Röthliche; der Querschnitt zeigt eine blassgelbe Färbung; der ziemlich ebene, nur in den inneren Schichten kurzfaserige Bruch zeigt keinen Harzring; der Geschmack ist mehr bitter als adstringirend.

Unter einem Mikroscop erscheint das Periderma sehr dunkel gefärbt, die Mittelrinde, aus 23 bis 27 Reihen in tangentialer Richtung gestreckter Zellen mit reichlichem Stärkegehalt, untermischt mit zerstreuten Krystallzellen, bestehend nimmt die nach vorne sich verbreitenden Markstrahlen auf und zeigt an der Grenze gegen die Innenrinde nur sehr vereinzelte kleine Baströhren mit gelblichem Inhalt. Die Bastzellen sind in den äussersten Partieen der Innenrinde klein, fast rundlich, mehr vereinzelt, weiter nach Innen radial gestreckt, grösser, zu Bündeln von 3 bis 6 vereinigt, aber deutlich radial angeordnet und von schmalen Markstrahlen getrennt. Auffallend ist die Form der Bastzellen der jüngsten also innersten Schichten, indem diese unregelmässig ringförmig, wenig verdickt und mit grossem Lumen versehen erscheinen, ganz so, wie sie Berg auf Taf. V Fig. 13 seiner Chinarinden für die Cortex Cinchonae micranthae abbildet. Das Vorhandensein von wenn

auch spärlichen und kleinen Saftröhren spricht aber gegen die Abstammung dieser Rinde von letzterer Species, diese auffallende Form der jüngsten Bastzellen und die Vereinigung zu Bündeln gegen die von der Cinchona Calisaya.

b. Die *Java Königs-Chinarinde* Nr. 2 & 3 besteht aus theils flachen rinnen- theils röhrenförmigen, ziemlich gleichmässigen Stücken, welche auf dem ersten Blick einer Guajaquill-Loxa ähneln; die Farbe des leicht sich ablösenden Korks ist matt graubräunlich, Korkwarzen fehlen, dagegen sind mehr oder weniger deutliche Längsrunzeln, aber nicht die entfernteste Andeutung von Rissen vorhanden. Die Farbe der Innenfläche ist braungelb, die des Querschnitts blassgelb; auf dem Querschnitt zeigt sich kein Harzring, die äussere eben brechende Partie grenzt sich deutlich mit hellgelblicher Farbe von der dunkelgelben und kurzfaserigen Bastpartie ab.

Unter einem Mikroscop erkennt man die aus etwa 28 Reihen bestehende, auffallend blass gelblich gefärbte Mittelrinde, welche aus sehr tangential gestreckten Zellen bestehend, auf dem sehr regelmässigen braunrothen Kork folgt und neben zerstreuten Krystallzellen zahlreiche Steinzellen mit gelbbräunlichem Inhalt einschliesst. Saftröhren fehlen; in dem Bast erkennt man stark verdickte, mehrreihig in radialer Richtung angeordnete, von schmalen nach der Mittelrinde hin sich verbreiternden Markstrahlen getrennte Reihen von Bastzellen, welche stellenweise zu Bündeln von 5 bis 6 Stück sich vereinigen; die jüngsten Schichten enthalten kleine rundliche Stabzellen mit gelbbräunlichem Inhalt, und es zeigt überhaupt der Bau viel Aehnlichkeit mit jenem der Rinde von der Cinchona lancifolia, wie solche von Berg auf Taf. III seines bekannten Werks gegeben wird.

c. Die *Java Königs-Chinarinde* Nr. 4 ist der vorhergehenden sehr ähnlich, aber kaum gerunzelt, ein Stück mit grossen, aber vereinzelten braunen Korkwarzen versehen; bei einer Vergrösserung erscheinen die Zellen der Mittelrinde ziemlich gross und blass; die letztere ist aber frei von Steinzellen und Saftröhren. Die Innenrinde zeigt die gleichfalls sehr grossen, radial gestreckten, meist zu Bündeln von 5 bis 7 vereinigten, stark verdickten Bastzellen in ähnlicher Anordnung, wie bei der Cinchona Chahuarguera, eben so die schmalen, nach aussen keilförmigen Markstrahlen, deren Zellen grösser sind, wie die des Bastparenchyms, und deutlich tangential gestreckte Stabzellen konnten nicht gefunden werden.

d. Die *braune Java-Chinarinde* Nr. 5 besteht aus ziemlich gleichmässig starken, fingerdicken Röhren von theils mehr grauer, graubrauner, theils brauner Farbe; einzelne mehr graue, mit zerstreuten braunen Korkwarzen bestehende Stücke sind vom Periderma stellenweise befreit und zeigen an diesen Stellen eine rostbraune Farbe; die braunen, stark längsgerunzelten Röhren sind gleichfalls stellenweise von der dünnen Korkschicht entblösst und dort dunkler, röthlich braun gefärbt; die Innenfläche ist dunkel zimmetbraun, grob faserig.

Unter einem Mikroscop lässt die Mittelrinde keine Steinzellen und Saftröhren erkennen; die Bastzellen stehen nach aussen in oft unterbrochenen Reihen, weiter nach innen, wo die Markstrahlen schmäler werden, treten sie zu Doppelreihen und selbst zu Bündeln zusammen, welche gegen den jüngsten Theil sogar eine tangentiale Anordnung in Zonen kaum erkennen lassen. — Ob die Vermuthung von Jobst, dass diese China die Rinde von der Cinchona Pahudiana stamme, richtig sei, vermochte Henkel nicht zu entscheiden, hält die Vermuthung aber doch wohl begründet.

Nach diesen Verhältnissen glaubt Henkel folgern zu sollen, dass keine der hier characterisirten 4 Rinden, ungeachtet der Bezeichnung, von der Cinchona Calisaya abstamme, es sei denn, dass diese Cinchona-Art in den Plantagen auf Java eine anders beschaffene Rinde erzeuge wie in der natürlichen Heimath. Seiner Ansicht nach stammt vielmehr die Rinde sub a von der Cinchona micrantha, die sub b von der Cinchona lancifolia und die sub c von der Cinchona Chahuarguera. (Möglicherweise könnte sich auch wohl die Rinde von der S. 105 dieses Berichts aufgeführten Cinchona Calisaya dubia De Vry — Cinchona Hasskarliana Miq. — darunter befinden. Ref.).

Nach einem neuen officiellen Berichte von Weil. Anderson's Nachfolger C. B. Clarke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 109) sind am 31. März 1870 in den Chinaplantagen

bei *Darjeeling* in Britisch *Sikkim* bereits 2,262,210 Chinabäume auf allen Stufen der Entwickelung vorhanden gewesen und zwar von der

Cinchona succirubra	1,239,715	Exemplare
Cinchona Calisaya	57,032	„
Cinchona officinalis	930,704	„
Cinchona micrantha	29,667	„
Cinchona Pahudiana	5,092	„

von denen wiederum 1,055,100 Stück von der Cinchona succirubra, 4000 von der Cinchona Calisaya und 406,899 schon auf dauernde Standorte eingepflanzt worden waren.

Diese Pflanzung macht also im Vergleich zu der letzten Angabe von Anderson (Jahresb. für 1869 S. 72) sehr grossartige Fortschritte, namentlich in Betreff der beiden ersten werthvollsten Chinabäume. — Nach dem „Pharmaceut. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 326" sind im October 1870 nun auch schon 19 Kisten oder Suronen mit je 80 Pfund

China rubra von der Cinchona succirubra aus den Pflanzungen bei Darjeeling in Britisch Sikkim auf dem Londoner Markte zur Auction angebracht worden. Dieselbe bestand aus sehr gleichförmigen, etwa 15 Zoll langen und bis zu 1 Zoll im Durchmesser haltenden Röhren, welche aussen glatt, nicht mit Flechten besetzt und graulich, aber auf der Innenfläche blass röthlich waren, und einer grauen Chinarinde ähnlich aussehen. Bei der Analyse gab dieselbe

Chinabasen in Summa als Hydrat	3,36	Proc.
Chinin und Chinidin allein	2,40	„
Cinchonin und Cinchonidin allein	0,95	„
Krystallisirtes schwefelsaures Chinin	1,81	„

Nach den früheren Analysen einzelner Proben der Rinden von indischer Cinchona succirubra hätte man auch hier, gleichwie bei den Java-Chinarinden, einen grösseren Gehalt an Chinabasen erwarten sollen, indem jene Analysen ja auch nur mit Rinden von jungen Bäumen angestellt waren. — In den Plantagen auf den *Neilgherries* bei Ootacamund in der Präsidentschaft Madras glaubt Broughton (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 118) die Beobachtung gemacht zu haben, dass Cinchona succirubra und Cinchona officinalis eine wahre Bastardform erzeugen. Würde sich diese Beobachtung wirklich bestätigen, so läge darin ein beweisendes Seitenstück zu der von De Vrij (S. 105 dieses Berichts) behaupteten Bastard-Erzeugung von der Cinchona Calisaya und der Cinchona Pahudiana in den Plantagen auf Java. Für die Pflanzungen sind solche Erfahrungen gewiss nicht angenehm, indem sie neue Schwierigkeiten veranlassen, um die Naturformen genügend von einander zu halten.

Aus einem kürzlich erschienenen grossen und den Zeitraum von 1866 bis 1870 umfassenden Bericht (vergl. S. 5 sub Nr. 40) über den Zustand und Leistungen der China-Plantagen in Indien wird in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 325“ mitgetheilt, dass sich eine Commission von Aerzten in Madras und Bombay mit einer vergleichenden Prüfung der Wirkungen von Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin auf den Organismus seit dem Jahr 1867 eifrig beschäftigt habe und dabei zu dem Resultat gekommen sei, dass die genannten 4 Chinabasen bei Fiebern etc. gleiche Dienste leisteten, aber in ungleichem Grade. Es sollen nämlich vom

Chinin	3	Dosen	zu	20	Grains
Chinidin	5	„	zu	20	„
Cinchonin	7	„	zu	20	„
Cinchonidin	7	„	zu	20	„

im Wirkungswerthe einander gleichkommen, und wird eine grosse Anzahl von Curen hinzugefügt, worauf sich diese Folgerungen gründen.

Ueber die im Jahre 1860 in Angriff genommenen und schon 1869 sehr ausgedehnten und sehr hoffnungsvollen Anpflanzungen von Chinabäumen (Jahresb. für 1868 S. 76 und 1869 S. 73) auf *Jamaica* hat Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XI, 323) von dem dortigen Gouverneur Thompson neue Nachrichten erhalten und mitgetheilt, welche höchst erfreulich lauten. Die erste Plantage wurde zu Cold-Spring mit von Hooker erhaltenen Samen der besten Cinchona-Arten gegründet, und es gelang bald daraus 25000 junge Bäumchen zu erzielen, wovon 5 bis 10000 an Private auf der Insel zur Cultur abgegeben wurden, über deren Schicksale aber noch nichts bekannt geworden ist, wäh-

rend man die übrigen auf die sogenannten blauen Berge in der Nähe von Kingtown in einer Seehöhe von etwa 4000 Fuss auf einem Flächenraum von 250 Hectare an einer günstig erscheinenden Localität verpflanzte, die man immer weiter auszudehnen Veranlassung fand. Vertreten sind darin Cinchona Calisaya, C. officinalis, C. succirubra, C. micrantha und C. Pahudiana, und gedeihen dieselben dort in der Art, dass selbst die ungewöhnliche und vom April bis August 1869 andauernde Dürre ihnen wenig schadete, indem schon einige Platzregen im Mai, welche nur die Oberfläche des Bodens durchfeuchtete, ihnen hinreichende Vegetations-Feuchtigkeit gewährte. Die kleinsten Bäumchen wurden dadurch in ihrer Entwickelung wohl etwas aufgehalten, aber im Allgemeinen gedeihen hier die Chinabäume vortrefflich und besser als alle anderen dort eingeführten Culturgewächse, und man hoffte, im Jahr 1870 wiederum eine neue Fläche von 33$^{1}/_{3}$ Hectare mit Chinabäumen bepflanzen zu können. Man hatte 1869 bereits Bäume von einer Höhe bis zu 5 Fuss und 5 Zoll im Umfange.

Aus brieflichen Mittheilungen gibt Soubeiran auch noch einige Nachrichten über in anderen Ländern unternommene Versuche, die Cinchonen zu acclimatisiren, so

bei *Cordova* in der mexikanischen Provinz Vera Cruz, wo der Commandant Maury der dortigen Gesellschaft für Geographie und Statistik im Jahr 1866 die Samen von Cinchona succirubra, C. officinalis, C. Calisaya und C. Condaminea aus den Pflanzungen von Ootacamund in den Neilgherries in Ostindien verschafft hatte. Die meisten Pflänzchen von diesen Samen gingen jedoch verloren, so dass von den Leuten, denen man sie zur Aussaat mitgetheilt hatte, nur Nieto in Cordova einige Pflänzlinge von der Cinchona Calisaya und Cinchona succirubra zu retten vermochte, die aber unter dem Schutze von Platanen schon in 1 Jahr eine Höhe bis zu 60 Centimeter und, nach dem Verpflanzen in die für sie bestimmten Plantagen in einer Seehöhe von 853 Meter, Ende des Jahrs 1869 schon eine Höhe von 2 Meter und einen Umfang von 0,11 Meter erreicht hatten, so wie auch, ähnlich wie auf Java, sehr frühe zur Blüthe kamen. Auf verwesende Pflanzenstoffe enthaltenden Detritus und durch den Schatten grosser Bäume gegen Mittagssonne geschützt, gediehen dort die Chinabäume am besten. Nach dem Vice-Consul Finck (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 146) gingen alle aus von Hanbury erhaltenen Samen hervorgegangenen Pflänzchen aus, bis auf eine, die aber Mitte 1870 schon 7 Fuss hoch geworden und völlig gesund vegetirte. 100 von Nieto erhaltene kleine Pflänzchen von Cinchona Calisaya, C. succirubra und C. Condaminea gediehen sämmtlich sehr gut, so dass einige davon schon die Höhe von 12 Fuss erreicht und (unnatürlich) 10 bis 15 Zoll lange und verhältnissmässig breite Blätter entwickelt hatten. Ferner hatte Weil. Kaiser Maximilian 1866 eine ansehnliche Menge von Cinchonensamen aus England bekommen, wovon Nieto den grössten Theil zur Aussaat bekam, woraus er Tausende von Pflänzchen erzielte, die er zum Theil an andere Un-

ternehmer vertheilte. Der grössere Theil dieser Pflänzchen ging jedoch aus, so dass davon nur 300 an Leben blieben, wovon Nieto etwa 2/3 und Finck 1/3 in Cultur besitzt. — Dann

auf den *Azoren*, allwo José de Canto allerdings erst 250 Bäumchen besitzt, weil dort für die Cultur manche Hindernisse bestehen. Jene Bäumchen betreffen Cinchona officinalis und C. succirubra, welche aber sehr gut fortkommen sollen. — Ferner

auf *Reunion* (Bourbon) hat der General Morin von seinem Sohn und von Vinson die Cultur der Chinabäume in die Hand nehmen lassen, welche aus Samen auch eine grosse Menge junger Bäumchen erzielten, von denen aber ein grosser Theil durch Sonnenhitze rasch wieder zu Grunde ging. Die gesund gebliebenen Bäumchen wurden dann nach Salazie und St. Guillaume in einer Seehöhe von 1200 Meter verpflanzt, wo sie vortrefflich vegetiren und schon eine Höhe bis zu 5 Meter erreicht haben, so dass auch Bourbon für die Chinacultur sehr viel zu versprechen scheint. — Endlich

auf *Martinique*, wo Belanger eine Chinaplantage 1862 zu errichten begonnen hat. Aus der kleinen, S. 5 sub 41 angezeigten Schrift desselben theilt das „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 76" mit, dass dort anfangs einige Schwierigkeiten zu bekämpfen gewesen seyen, dass er aber doch schon die Ueberzeugung gewonnen hätte, dass die Cultur nach dem Plane, welchen er dem Französischen Gouvernement vorgelegt habe, erfolgreich betrieben werden könne. Bis dahin hatte er bereits 90 Exemplare von Cinchona Calisaya, C. lancifolia, C. officinalis, C. succirubra und C. Pahudiana zu einer Höhe von 1/2 bis 3 1/2 Meter erzielt. Auch soll die Rinde von einem 3jährigen Bäumchen bei der Analyse sehr günstige Resultate ergeben haben.

Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. XI, 388) endlich theilt seine Erfahrungen mit, welche er bei einer 10jährigen Cultur von einigen Chinabäumen unter Glasbedeckung in einem Gewächshause gemacht hat, und welche sowohl in physiologisch-botanischer Beziehung sehr interessant sind, als auch wichtige Regeln für die Cultur der Chinabäume an allen den Orten gewähren, wo man sie bereits in Angriff genommen hat.

Werthbestimmung der Chinarinden. Im Jahresberichte für 1851 S. 50 ist hierzu ein Verfahren von Rabourdin mitgetheilt und dasselbe (Jahresb. für 1865 S. 46) auch von Schacht unter den bis dahin bekannten Methoden für das empfehlenswertheste erklärt worden. An diese Methode schloss nachher De Vrij (das. für 1864 S. 70) eine andere, worauf wiederum Van der Burg (das. für 1866 S. 92) beide Methoden, sowohl die von Rabourdin als auch von De Vrij mit verschiedenen Motiven für sehr unbefriedigend erklärte und dafür ein neues und richtigere Resultate gewährendes Verfahren an die Stelle setzte. Ohne nun besonderen Bezug auf dieses letztere Verfahren zu nehmen, hat De Vrij (Jahresb. für 1869 S. 80) wiederum ein neues Verfahren mit-

getheilt, worin offenbar einige der von Van der Burg aufgestellten Fehlerquellen berücksichtigt und vermieden erscheinen, und nach welchem V. d. Burg zu folgern scheint, dass weder sein Verfahren als genügend, noch alle von ihm aufgestellten Fehlerquellen als begründet anerkannt worden wären, und hat er daher jetzt (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 33—64) so wie auch in Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie IX, 179—203) die Resultate einer langen Reihe von ganz speciellen Versuchen vorgelegt, um damit factisch zu beweisen, dass noch keine stichhaltigen Gründe vorgebracht worden seyen, um seine Resultate in Zweifel ziehen zu können, und dass die von ihm über die Methoden von Rabourdin und De Vrij ausgesprochenen Fehlerquellen völlig unbegründet seyen.

In dieser Abhandlung, über die ich wegen ihres Umfangs hier nicht speciell referiren kann, kommen viele Thatsachen vor, welche Jeder, der Chinarinden auf ihren Gehalt an Chinabasen zu prüfen beabsichtigt, zur Vermeidung von Fehlern sehr sorgfältig zu beachten sich veranlasst sehen muss, und will ich die wichtigsten derselben daraus hervorheben, wobei ich die in den citirten Jahresberichten mitgetheilten Methoden von Rabourdin, De Vrij und von Van der Burg selbst als bekannt voraussetze.

Zieht man nach den Vorschriften von sowohl Rabourdin als auch von De Vrij die nicht gehörig fein gepulverte Rinde genau nur so weit wie verlangt wird, sei es mit verdünnter Salzsäure oder nach einem Zusatz von Kalkhydrat mit Alkohol aus, so bleibt eine nicht unbedeutende Menge von den Chinabasen in der angewandten Rinde stecken, welche bei dem Verfahren von De Vrij selbst bis 1/3 von dem wirklich vorhandenen Gehalt betragen kann. Van der Burg lässt daher das Gemisch von der fein gepulverten Chinarinde und Kalkhydrat bis zur völligen Erschöpfung wiederholt mit Alkohol extrahiren.

Auch durch kaustisches Natron können die Chinabasen nicht völlig ausgefällt erhalten werden, es bleibt immer Chinin in der Flüssigkeit zurück, welches zwar durch Ausschütteln mit Aether nacherhalten werden kann, aber nie vollständig, indem es einerseits sehr schwer hält, den Aether von der wässrigen Flüssigkeit vollständig abzunehmen und anderseits bleibt davon in derselben noch etwas aufgelöst, welches der von der Flüssigkeit aufgenommene Aether darin zurückhält.

Durch Aether können Chinin und Cinchonin nicht völlig von einander geschieden werden, indem von dem Chinin leicht etwas in dem Cinchonin zurückbleibt, und der Aether auch, je nach seiner Menge und je nach dem relativen Verhältniss zwischen beiden Basen mehr oder weniger von dem Cinchonin mit auflöst. Als für diese Ermittelung Van der Burg z. B. 0,250 Grammen reines Chinin und 0,045 Grammen reines Cinchonin mit einander vermischte und durch Aether zu scheiden suchte, bekam er 0,266 Grammen Chinin und 0,019 Grammen Cinchonin, mit einem Verlust also von 0,01 Gramm. Bei der Anwendung von Aether zur

Scheidung von Chinin und Cinchonin wird man also immer mehr von dem ersteren und weniger von dem letzteren bestimmen, als davon vorhanden ist.

Aus diesen und mehreren anderen Thatsachen folgert Van der Burg schliesslich, dass die Wissenschaft noch keine Methode darbiete, nach welcher man die Chinabasen absolut von einander scheiden und bestimmen könne, selbst wenn man dazu eine grössere Menge dazu verwende, dass daher auch eine mit aller Sorgfalt nach den jetzigen Erfahrungen ausgeführte Prüfung der Chinarinden nur ein annäherndes Resultat gewähren könne, dass ferner Angaben über Bestimmungen der Chinabasen bis zu Tausendstel-Procenten kein Vertrauen verdienten, und dass die bei gleichen Rinden von verschiedenen Chemikern erzielten ungleichen Resultate in der angewandten Prüfungsmethode und deren Ausführungsweise begründet seyen. — Ungefähr eben so hat sich auch De Vrij (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 324) nochmals ausgesprochen, ohne aber dabei die durch eine sorgfältige Ausführung der besten Methode erzielten Resultate, wenigstens für die Praxis, als unbrauchbar zu erklären. Für die Bestimmung des Werths der Chinarinden zur Fabrikation von Chinin und zu anderen medicinischen Zwecken können solche Resultate aber doch wohl bis auf Weiteres schon als völlig genügend angesehen werden, um so viel mehr, als Van der Burg, wenn er damals auch eine bessere Ausziehung der Chinabasen aus den Chinarinden nachgewiesen hat, doch noch keine bessere Scheidung der einzelnen Chinabasen an die Stelle der früheren zu setzen vermochte.

Im vorigen Jahresberichte S. 78 habe ich ferner eine Prüfungsmethode der Chinarinden auf ihren Gehalt an Chinabasen von Hager mitgetheilt, welche darin besteht, dass er die Rinden zuerst mit einer schwachen Kalilauge aufschliesst, sie dann mit Wasser und Schwefelsäure auszieht, den Auszug mit Pikrinsalpetersäure fällt etc. Dieses Verfahren ist nun ebenfalls von Van der Burg (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 S. 137) einer sehr genauen experimentellen Nachprüfung unterzogen worden, aber mit so ungenügenden Resultaten, dass dasselbe kein Vertrauen verdienen soll, weil auch bei genauer Befolgung des Extrahirens eine nicht unbedeutende Menge von den Chinabasen in den Rinden stecken bleibe, und weil nachher durch die Pikrinsalpetersäure aus dem Auszuge auch noch andere fremde Körper mit den Chinabasen niedergeschlagen würden und als solche mit in die Berechnung gelangten.

Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 382) sucht sich wider diese Beurtheilung seiner Methode damit zu vertheidigen, dass sie in wenigen Stunden, also auch bei Apotheken-Revisionen ausführbar sey, und dass sie bei häufigen Anwendungen ihm immer dieselben Resultate gegeben habe, wie andere, welche zur Ausführung mehrere Tage erforderten.

Bei den Prüfungen einiger javanischer Chinarinden auf den Gehalt an Chinabasen hat auch Gunning (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 146) gefunden, dass das Ausziehen derselben aus den Rinden mit Salzsäure-haltigem Wasser so schwierig ist und dadurch ganz unpractisch wird, dass z. B. 10 Grammen der Rinde bis zur völligen Erschöpfung nicht weniger als 15000 Cub. Centimeter davon verlangen, dass dadurch ferner zu viele fremde färbende fest anhaftende Bestandtheile der Rinde mit ausgezogen, dann durch Alkalien mit ausgefällt und aus dem Niederschlage von Alkohol mit aufgelöst werden, und dass er daher bei seinen Prüfungen der Chinarinden von dieser Ausziehungsweise ganz abgestanden sey. Es will ihm scheinen, wie wenn die Gerbsäure, womit bekanntlich die Chinabasen höchst schwer lösliche Verbindungen eingehen und andere anatomische Verhältnisse in den Chinarinden das Ausziehen der Basen durch Säuren bis zu dem erwähnten Grade hartnäckig verhinderten. Dagegen hat er es ganz zweckmässig gefunden und bei seinen Prüfungen angewandt, wenn man die gehörig zerkleinerten und abgewogenen Rindenproben zunächst erst, wahrscheinlich in der von Hager zuerst angegebenen Art, mit schwacher Kalilauge erweicht oder aufschliesst. Die weitere Behandlung der nun alkalischen Rindenmasse für die Prüfung gehört dann aber Gunning als neu und eigenthümlich an, indem er dieselbe mit einer angemessenen Menge von Gyps vermischt, damit unter Umrühren austrocknet und darauf die trockne Masse mit Amyl-Alkohol bis zur Erschöpfung wiederholt behandelt, welcher daraus nicht allein die vorhandenen Basen völlig auszieht, sondern daneben auch nur so wenig fremde Körper aufnimmt, dass die beim Verdunsten desselben zurückbleibenden Chinabasen schon sogleich einen richtigen Begriff über ihren summarischen Gehalt in den Rinden gewähren (den richtigen Werth der Rinden aber natürlich wohl erst dann bekunden, wenn man sie noch weiter von einander trennt und einzeln wägt). Dieses neue Verfahren ist nicht allein für die javanischen, sondern auch bei allen anderen Chinarinden gleich anwendbar.

Es ist dabei leicht einzusehen, dass das Kali nicht bloss die Rindensubstanz erweicht und aufschliesst, sondern auch die an Säuren gebundenen Chinabasen frei macht, und dass es hierauf aus dem Gyps auch Kalk frei macht, welcher Gerbsäure, Chinaroth, Harz etc. bindet, um nicht auch von dem Amyl-Alkohol mit aufgelöst zu werden, und erscheint daher das Verfahren von Gunning wohl allen anderen vorgezogen werden zu müssen, natürlich für genaue Werthbestimmungen, dagegen wohl nicht so für die Fabrikation der Chinabasen im Grossen, wenigstens nicht, wenn man die Chinabasen mit Amyl-Alkohol ausziehen wollte, wiewohl die einfache Aufschliessung der Rinden mit Kalilauge (welche jedenfalls Hager angehört) und die folgende Behandlung mit Gyps auch hier eine sehr vortheilhafte Bedeutung haben dürfte.

Ueber die weitere Trennung der einzelnen Chinabasen ist von Gunning Nichts aufgeführt worden.

Diese weitere Scheidung der einzelnen Chinabasen ist dagegen von Moens (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 322 und 1870 p. 7) bei seinen S. 135 dieses Berichts aufgeführten Prüfungen der Chinarinden von Java ausgeführt worden.

Die letzte Methode von De Vry (Jahresb. für 1869 S. 80) und die von Gunning scheinen Moens noch nicht bekannt gewesen zu seyn, auch hat er eigentlich kein neues Verfahren ermittelt, sondern nach einer kritischen Musterung der ihm vorliegenden Methoden, die von De Vry (Jahresb. für 1864 S. 70) als Frucht der vieljährigen Bestrebungen desselben für die beste erachtet und sie mit einigen Abänderungen, welche auch die Angaben von Van der Burg und von Mann (Jahresb. für 1863 S. 144) berücksichtigen, bei seinen vielen Prüfungen in folgender Weise angewandt:

Das *Ausziehen* der Chinabasen geschah auf die Weise, dass er die gepulverte Chinarinde mit $1/4$ ihres Gewichts kaustischem Kalk vermischte, das Gemisch mit Alkohol von 0,852 spec. Gewicht wiederholt auskochte, die vermischten und filtrirten Auszüge mit Essigsäure übersättigte, zur völligen Entfernung des Alkohols auf ein geringes Volum verdunstete, die Basen daraus mit Natronlauge ausfällte, den Niederschlag nochmals in Essigsäure löste und wieder mit Natronlauge ausfällte, dann trocknete, mit Alkohol von 0,79 auskochte, die vereinigten und filtrirten Abkochungen zur Trockne verdunstete und wog, wodurch er das Gewicht der sämmtlichen in den Rinden enthaltenden Chinabasen mit einander gemengt bekam, aber erst dann möglichst genau, wenn er die beiden alkalischen Mutterlaugen von der Fällung mit Aether ausschüttelte und den Rückstand davon beim Verdunsten hinzufügte (Moens hat zu diesem Ausschütteln auch Benzin und Petroleumäther prüfend angewandt, sie aber dazu weit weniger zweckmässig befunden). Nachdem es nun durch De Vry als factisch erwiesen anzusehen und auch von Howard und Zimmer anerkannt worden ist, dass die Chinarinden nicht allein *Chinin* und *Cinchonin*, sondern auch die isomerischen Formen davon *Chinidin* und *Cinchonidin* mehr oder weniger natürlich gebildet enthalten können, so musste bei

Der *Trennung* des direct erhaltenen Gemisches natürlich auch auf alle diese 4 Chinabasen so weit wie möglich Rücksicht genommen werden. Zu diesem Endzweck löste Moens das gewogene Gemisch der Basen wieder in möglichst wenig Essigsäure auf, brachte die Lösung in einen Scheidetrichter, fällte sie darin wieder mit kohlensaurem Natron aus, fügte das 15fache Volum reinen Aether hinzu, schüttelte damit kräftig und wiederholt durch einander und stellte zur klaren Absonderung der Aetherlösung ruhig und zwar, damit sich ausser Chinin etwa mit aufgelöste andere Chinabasen wieder ausscheiden konnten, 6 Stunden lang mit Eisstücken umgeben. Die dann vollständig abgeschiedene Lösung in Aether liess beim Verdunsten den Gehalt an Chinin zurück, dessen Gewicht durch Wägung bestimmt wurde. Die von Van der Burg dabei erhobenen Schwierigkeiten fand Moens bedeu-

tungslos und leicht zu beseitigen. Die Prüfung des so erhaltenen Chinins auf Chinidin etc. hält Moens jedoch für geboten, und findet man dieses darin, so muss es durch Jodkalium daraus niedergeschlagen, bestimmt und von dem Chinin abgezogen werden, worüber nachher ein Weiteres vorkommt.

Nach dem Ausziehen des Chinins wurden die durch das kohlensaure Natron ebenfalls mit ausgefällten, aber von dem Aether ungelöst gebliebenen Chinabasen ganz so, wie De Vry angegeben, behandelt, getrennt und bestimmt.

Bei den letzten Analysen von Chinarinden hat Moens übrigens auch das von Mann dazu sehr zweckmässig befundene Seignettesalz sehr erfolgreich angewandt. Die Anwendbarkeit dieses Salzes war von Van der Burg (Jahresb. für 1866 S. 91) zwar in Abrede gestellt worden, hatte aber schon durch Hesse (Jahresb. für 1868 S. 293 u. 298) wiederum eine beachtenswerthe Bedeutung dazu erhalten. In Folge dessen löste Moens das Gemisch der Chinabasen, nachdem das Chinin daraus auf die oben angeführte Art durch Aether ausgezogen worden war, in möglichst wenig Essigsäure auf, verdunstete die Lösung zur Entfernung von überschüssiger Essigsäure zur Trockne, löste den Rückstand wieder in Wasser und setzte eine Lösung von 1 Theil Seignettesalz in 10 Theilen Wasser hinzu, wodurch sich nun weinsaures Cinchonidin niederschlug, welches gesammelt, nach dem Waschen mit derselben Lösung in verdünnter Salzsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt das reine Cinchonidin gab. Auf diese Weise bestätigte Moens das natürliche Vorkommen dieser Basen in einigen javanischen Chinarinden, worin sie schon De Vry nachgewiesen hatte, namentlich in denen von der Cinchona Pahudiana, worin derselbe kein Chinidin fand, obwohl Maier dasselbe darin gefunden haben wollte.

Das Filtrat von dem weinsauren Cinchonidin enthält oder kann noch enthalten Cinchonin und Chinidin, die man daraus zu ihrer Erkennung und Scheidung durch Natronlauge ausfällt, wieder in Essigsäure löst, die Lösung mit Jodkalium versetzt, welches das Chinidin niederschlägt, während Cinchonin in der Lösung bleibt. Aus der letzteren fällt man schliesslich das Cinchonin wieder durch Natronlauge, und aus dem gefällten jodwasserstoffsauren Chinidin zieht man die Jodwasserstoffsäure durch Natronlauge aus, alles ganz so, wie solches De Vry angegeben hat.

Inzwischen kann das nach dem obigen Verfahren durch Verdunsten des Aethers zurückbleibende Chinin, wie Moens gefunden hat, auch noch eine kleine Menge der S. 131 u. 139 erwähnten „leicht schmelzbaren Chinabase“ (De Vry's amorphe Chinabase) enthalten, namentlich wenn es keine klare gummiartige Masse bildet, noch gefärbt ist, unter +100° erweicht und zusammenfliesst, und wenn es mit Essigsäure nicht völlig in schön krystallisirtes Salz übergeht. Auch zur Abscheidung dieser Base hat Moens eine Lösung von 1 Theil Seignettesalz in 10 Theilen Wasser vortrefflich anwendbar gefunden, indem sie aus einer neutralen Lösung von

essigsaurem Chinin das Chinin als weinsaures Chinin so vollständig ausfällt, dass das Filtrat nicht mehr durch Ammoniak getrübt wird, während dadurch die fünfte „amorphe Chinabase" und auch Chinidin, wenn davon doch etwas in die Aetherlösung gekommen seyn sollte, nicht niedergeschlagen werden. In diesem Falle löst man das Chinin in möglichst wenig Essigsäure wieder auf, verdunstet zur Trockne, löst wieder in Wasser, fällt mit der Seignettesalzlösung völlig aus, sammelt das ausgeschiedene weinsaure Chinin, wäscht dasselbe mit der Seignettesalzlösung, löst es in verdünnter Salzsäure, versetzt die Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, schüttelt das dadurch frei gemachte Chinin mit Aether aus und gewinnt es bei dessen Verdunsten nun völlig rein. In Folge dieser Reinigung und eines dadurch unvermeidlichen Verlusts fällt der Chiningehalt natürlich eher etwas zu niedrig als zu hoch aus.

Hierin besteht wiederum eine neue Verbesserung bei der Scheidung von Chinabasen, indem man aus dem von dem weinsauren Chinin abgelaufenen Filtrat sowohl einen eventuellen Gehalt an Chinidin gewinnen und der vorhin erhaltenen Portion davon zufügen, als auch die noch so wenig bekannte „amorphe Chinabase" erhalten kann. Der Gehalt an beiden ist jedoch jedenfalls immer nur höchst gering. Wie die Scheidung auszuführen ist, hat Moens nicht speciell angegeben, sondern er führt nur an, dass sie keine Schwierigkeit darbieten könne, nachdem man die Fällbarkeit des Chinidins durch Jodkalium kennen gelernt habe. Man wird sie also trennen und bestimmen können, wenn man das Filtrat mit Natronlauge ausfällt, den Niederschlag auswäscht, mit verdünnter Essigsäure in neutrales Salz verwandelt, aus der Lösung desselben das Chinidin mit Jodkalium ausfällt und aus dem Filtrat davon die „amorphe Chinabase" mit Natronlauge abscheidet. In dieser Weise dürfte Moens die geringen Mengen von der amorphen (leicht schmelzbaren) Chinabase erhalten haben, welche er in seiner zweiten Abhandlung als in den beiden Calisaya-Rinden und in No. 3, 4, 5, 7 und 8 der Rinden von der Cinchona Calisaya dubia gefunden zu haben angibt, die er aber weiter nicht quantitativ bestimmt, specieller auf ihre Eigenschaften untersucht und auch nicht in der Tabelle aufgenommen hat.

De Vry (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 S. 330) ist übrigens der Meinung, dass Van der Burg's Urtheil über Mann's Angaben allerdings wohl zu strenge sey, dass aber weinsaures Chinidin und weinsaures Cinchonidin doch keine so grosse Verschiedenheit in ihrer Lölichkeit darböten, dass er darauf eine Scheidung des Cinchonidins vom Chinidin zu gründen wagen möchte.

Bei seiner Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Chinabasen hat Vogl (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIII, 1) gefunden, dass die meisten der älteren Methoden, namentlich wegen der nicht völligen Erschöpfung der Rinden, viel zu wünschen übrig lassen, wiewohl sich einzelne durch besondere Vorzüge in anderen Bezie-

hungen auszeichneten, dass aber das von Schneider (Jahresb. für 1868 S. 78) angegebene, von der Oesterr. Pharmacopoe aufgenommene und auch in dem Commentar darüber von Vogl & Schneider Bd. 3 S. 46 (Jahresb. für 1869 S. 6) dargestellte Verfahren in jeder Beziehung seinen Zweck erfülle, wenn man danach in folgender Art operire:

Man vermischt 40 Grammen der gepulverten Rinde innig mit 10 Grammen kaustischem Kalk, der mit Wasser zu einem dünnen Brei gelöscht worden ist, lässt das Gemenge austrocknen, zerreibt die Masse und zieht sie wiederholt mit 90procentigem Alkohol siedend aus, von dem etwa 600 Cub.Centm. dazu völlig ausreichen. Die vermischten und filtrirten Auszüge werden zur Bindung der Chinabasen und Ausfällung des mit aufgelösten Kalks mit Schwefelsäure versetzt, von der hierzu etwa 5 Cub.Centm. erforderlich seyn werden. Dann wird der Gyps abfiltrirt, von dem klaren Filtrat der Alkohol abdestillirt und das rückständige Liquidum noch auf ein geringeres Volum eingedampft, wobei sich noch braune Flocken von einer harzartigen und nach Vanille riechenden Substanz ausscheiden, die man abfiltrirt. Versetzt man nun das Filtrat mit so viel Natronlauge, als zur völligen Ausfällung erforderlich ist, so schlagen sich die Chinabasen in Gestalt von schon sehr reinen, weissen und käseartigen oder krystallinisch-flockigen Massen nieder, die man auf ein gewogenes Filtrum sammelt, mit kleinen Mengen Wasser auswäscht, mit dem Filtrum völlig austrocknet und wägt, worauf man nach Abzug des Gewichts vom Filtrum das Gewicht der Chinabasen von 40 Grammen Chinarinde hat, was nun leicht auf Procente zu berechnen ist.

Zur weiteren Trennung der darin mit einander gemengten Chinabasen wird das erhaltene Gemisch derselben mit etwa 5 Cub.-Centm. Aether in einem verschlossenen Kölbchen 24 Stunden lang digerirt, die erzeugte Lösung nun abfiltrirt, das Ungelöste mit Aether nachgewaschen und dann in Alkohol aufgelöst. Die Lösung in *Aether* gibt, wenn man sie verdunstet, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure auflöst und diese Lösung genau mit Natronlauge wieder ausfällt, die in *Aether löslichen* Chinabasen für sich, dagegen gibt die Lösung des von Aether nicht gelösten Rückstandes in Schwefelsäure durch Natronlauge die in *Aether unlöslichen* Chinabasen. Vogl hat die beiden Gruppen von Chinabasen nicht weiter verfolgt und getrennt, aber was eine jede derselben enthält und enthalten kann, ist aus De Vry's Arbeiten (Jahresb. für 1868 S. 80) zu erfahren.

In dieser Art ausgeführt und auch von der Oesterr. Pharmacopoe aufgenommen kann allerdings (wenn man gerade nicht genau erfahren will, wie viel das wahre natürliche Chinin in den Rinden beträgt, welche bekanntlich auch Chinidin und Cinchonidin enthalten können, die beide ebenfalls in Aether löslich sind) gegen das Verfahren nichts Erhebliches eingewandt werden, aber so findet sich dasselbe nicht in der Quelle dargestellt, aus welcher ich das im vorigen Jahresberichte S. 78 etwas tadelnde Referat

entlehnte, und ist es daher entweder in dieser Quelle nicht richtig abgedruckt oder an den beiden neuen Orten berichtigt worden.

Analysen von Chinarinden. Nach seinem eben angeführten Verfahren hat nun Vogl in den folgenden Chinarinden den Gehalt an in *Aether löslichen* und an in *Aether unlöslichen* Chinabasen quantitativ bestimmt und erhalten aus der

1. *China rubra* direct von einer Probe 5,75 und von einer anderen Probe 7,06 Proc. Chinabasen, denen noch eine geringe Menge einer gelben harzigen Substanz anklebte. Von den letzteren 7,06 Proc. löste Aether 3,7, also wenig mehr als die Hälfte auf.

Die hier untersuchte China rubra bestand nach Vogl aus meist unansehnlichen, höchstens 2 M.M. dicken und leichten Halbröhren von durchaus gleicher Abstammung, und soll gegenwärtig nur allein im Wiener Handel vorkommen. Derselbe erklärt sie jedenfalls für wesentlich verschieden von der Rinde der Cinchona succirubra Pav. d. i. von Berg's China rubra dura, und daher für Berg's China rubra suberosa (Jahresb. für 1862 S. 41), welche wahrscheinlich von einer Varietät der Cinchona coccinea Pav. abstamme. — Anscheinend ist sie die der Huanuco sehr ähnlich aussehende China rubra in Röhren, welche Gehe & C. in Dresden in ihrem Preiscourante schon 1865 für die so theuer und selten gewordene China Huanuco anzuwenden empfahlen. Ob dieselbe nun aber von der Cinchona coccinea, wie Berg anzunehmen geneigt ist, oder von einer der 6 Varietäten von Cinchona succirubra Pav. (Jahresb. für 1867 S. 76), oder von jungen Aussprossungen derselben (Jahresb. für 1867 S. 88—89) gewonnen wird, ist noch nicht sicher zu entscheiden. — Aus der

2. *China rubiginosa* in 4 bis 5 M.M. dicken, rinnenförmigen und flachen, auf dem Bruche sehr lang- und grobsplittrigen Stücken, welche Vogl von der Cinchona lucumaefolia *Pav.* ableitet, bekam derselbe direct 2,64, 3,23 und 3,27 Procent Chinabasen, welche sich fast völlig in Aether auflösten. Aus der

3. *China flava de Carthagena* in 4 bis 6 M.M. dicken, röhrenförmigen und flachen, auf dem Bruche kurzsplittrigen Stücken, welche Vogl von der Cinchona cordifolia *Mutis* ableitet, erhielt derselbe direct 3,2 und 3,4 Proc. Chinabasen, von denen sich über 2 Proc. in Aether auflösten. Von Chinidin zeigten sich darin nur Spuren, und das Cinchonin liess sich in ausgezeichnet weissen mikroscopischen Krystallen darstellen. — Aus der

4. *China flava* in durchaus schönen und ansehnlichen, aus Venezuela neu importirten und gegenwärtig auf dem Wiener Markte sehr häufig vorkommenden Stücken, welche Vogl der Cinchona Tucujensis *Karsten* zuschreibt, erzielte derselbe direct 1,51, 1,58 und 1,61 Procent Chinabasen, wovon sich durchschnittlich 0,4 Procent in Aether lösten, und etwa 1 Procent als darin unlöslich zeigte. — Aus der

5. *China Calisaya cum Epidermide* in 2 M.M. dicken Röhren, die aber nach Vogl durchaus nicht von der Cinchona Cali-

sayá *Weddell* abstammen, sondern der Cinchona Uritusinga *Pav.* angehören, wurden 3,48 und 3,03 Proc. Chinabasen gewonnen, von denen sich etwa die Hälfte in Aether auflöste. — Aus der

6. *China Calisaya sine Epidermide* in flachen, schweren, grobsplittrigen und bis 5 M.M. dicken Stücken, welche nach Vogl ebenfalls nicht der Cinchona Calisaya *Wedd.*, sondern wahrscheinlich der Cinchona micrantha R. & P. angehören, wurden 1,88, 2,22 und 2,4 Proc. Chinabasen erhalten, wovon sich durchschnittlich nur 0,4 Proc. in Aether lösten und 1,2 Proc. als darin unlöslich zeigten (diese Rinde war also wohl die China Huanuco plana?). — Aus der

7. *China Huanuco* in ausgesuchten Röhrenstücken von der Cinchona heterophylla *Pav.* bekam Vogl 1,35 Proc. Chinabasen, wovon sich 0,37 in Aether lösten und fast 1 Proc. als darin unlöslich zeigte. — Aus der

8. *China fusca de Guayaquil* in jungen Rindenstücken von der Cinchona macrocalix erzielte Vogl nur 0,51 und 0,57 Proc. Chinabasen, von denen sich nur wenig in Aether löste. — Aus der

9. *China Calisaya convoluta* in schönen, aber aus früherer Zeit herstammenden Stücken von der Cinchona Calisaya vera *Wedd.* bekam Vogl 4,96 und 6 Proc. Chinabasen, welche sich grösstentheils in Aether lösten und amorph (Chinin?) waren. — Aus

10. Flachen Stammrindenstücken von der Cinchona lutea *Pav.* erhielt Vogl 2,4 Proc. Chinabasen, die sich grösstentheils in Aether lösten. — Endlich aus

11. Flachen Stammrindenstücken von der Cinchona scrobiculata *Humb. & Bonpl.* erzielte Vogl nahezu 2 Proc. Chinabasen, welche dem grösseren Theile nach von Aether nicht aufgelöst wurden.

Gunning (Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 147) hat einige javanische Chinarinden auf ihren Gehalt an Chinabasen nach seinem neuen und S. 128 mitgetheilten Verfahren geprüft und zwar a) die Rinde von der *Cinchona Calisaya vera* aus der Pflanzung Tangkoeban Prahoe, in welcher er 5,5 Proc. Chinabasen fand, von denen sich 3,5 in Aether auflösten. Dann b) die Rinde von der *Cinchona Calisaya dubia* (Cinchona Hasskarliana *Miq.*, vergl. S. 104 dieses Berichts) sowohl aus der Pflanzung Tangkoeban Prahoe als auch aus der auf dem Malawar-Gebirge; aus der *ersten* bekam er 4,2 Proc. Chinabasen, wovon sich 2,7 in Aether lösten, und aus der *zweiten* 2,7 Proc. Chinabasen, von denen sich 1,5 in Aether auflöste; und 3) die Rinde von der *Cinchona pahudiana* (Cinchona carabayensis *Wedd. & Miq.*, vergl. S. 108) sowohl aus der Pflanzung Tangkoeban Prahoe als auch aus der auf dem Malawar-Gebirge; aus der *ersteren* erzielte er 2,3 Proc. Chinabasen, von denen Aether 1,1 auflöste, und aus der *zweiten* nur 1,3 Proc., wovon der Aether 0,42 aufnahm. Gunning bemerkt, dass alle diese Rinden von kranken Chinabäumen genommen worden waren, aber von wie alten Bäumen ist nicht bemerkt.

Moens in Weltefreden (Batavia) hat die physiologisch-chemischen Forschungen über die javanischen Chinarinden, woraus im vorigen Jahresberichte S. 70 nach Van Gorkom nur einige Resultate mitgetheilt wurden, nun selbst (Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1869 p. 321—339) ganz ausführlich mit ihrem Zwecke abgehandelt und gleich darauf (am angef. O. 1870 p. 4—19) noch eine zweite Abhandlung über die zur Erreichung noch anderer Zwecke weiter angestellten Versuche daran geschlossen.

Mit den der *ersten* Abhandlung zu Grunde liegenden Versuchen bezweckte Moens die Ermittelung des Einflusses auf den Gehalt an Chinabasen und insbesondere an Chinin in den Chinarinden, welchen das Aufwachsen der Chinabäume an lichten oder beschatteten Orten, die ungleiche Seehöhe der Standorte, wo dieselben vegetiren, und die Zeit der Blüthe und Fruchtbildung auszuüben vermögen. Die zu diesen Prüfungen verwandten javanischen Chinarinden der Cinchona Calisaya vera, Cinchona Calisaya dubia, Cinchona succirubra, Cinchona lancifolia, Cinchona Pahudiana und lanceolata (über deren botanische Bedeutung das Referat aus Miquel's Arbeit S. 104—109 dieses Berichts specielle Auskunft gibt) hatte Moens sämmtlich aus der Preanger Regentschaft durch die Vorsteher der Pflanzungen als von lebenden und gesunden Bäumen geschält zugesandt erhalten und können daher als authentische angesehen werden. Das Verfahren, welches Moens zur Ausziehung, Trennung und Bestimmung der Chinabasen anwandte, ist schon S. 129—131 bei der „Werthbestimmung der Chinarinden" neben anderen Methoden aufgeführt worden.

Die *Resultate* dieser Analysen ersieht man leicht aus der folgenden tabellarischen Uebersicht:

No.	Alter etc.	Pflanzung.	Seehöhe derselb. in Niedl. Ellen.	Standort.	Blühend oder nicht blühend.	Summe der Chinabasen in Proc.	Chinin in Proc.	Chinidin in Proc.	Cinchonin in Proc.	Cinchonidin in Procenten.
				1. *Cinchona Calisaya vera.*						
1	6½ Jahr, aus Samen von Java	Nagrak	1625	Anfangs dicht, seit 1864 weniger beschattet	Ohne Blüthe	4,300	3,080	—	1,220	—
2	3½ Jahr, aus Samen von Java	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Ohne Blüthe	3,380	0,930	0,390	2,060	—
3	3 Jahre, aus Samen von Bolivia	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Mit Blüthe	3,912	3,109	—	0.803	—
4	3 Jahre, aus Samen von Bolivia	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Ohne Blüthe	3,155	viel	—	wenig	—
				2. *Cinchona Calisaya dubia.*						
1	6½ Jahr, mit langer Frucht	Nagrak	1625	Anfangs dicht, seit 1864 weniger beschattet	Mit Blüthe u. Frucht	2,393	1,300	—	1,093	—
2	6½ Jahr	Nagrak	1625	desgl.	Ohne Blüthe	2,693	2,183	—	0,510	—
3	6½ Jahr, mit kurzer Frucht	Nagrak	1625	desgl.	Mit Blüthe u. Frucht	4,960	2,845	0,081	2,034	—
4	6 Jahre	Rioen-Goenong	1625	Wenig beschattet	Mit Blüthe u. Frucht	2,450	1,120	Spuren	1,330	—
5	6 Jahre	Rioen-Goenong	1625	Wenig beschattet	Ohne Blüthe	4,030	3,320	Spuren	0,710	—
		(Für alle 5 Rinden waren die Bäume aus Samen erzielt.)								
				3. *Cinchona succirubra.*						
1	6½ Jahr, aus Engl. Indien	Nagrak	1675	Wie No. 1 der Cal. vera	Ohne Blüthe	4.010	1,230	—	2,780	—
2	3 Jahre, Steckling von No. 1	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Ohne Blüthe	6,030	2,110	—	3,920	—
3	2 Jahre, Steckling von No. 1	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Ohne Blüthe	6,490	2,920	—	3,570	—
1	3 Jahre, durch Hasskarl eingeführter Steckling	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Ohne Blüthe	3,430	0,630	—	2,800	—
5	4 J., durch Hassk. eingef. Steckl.	Tjie-Njieroean	1950	Wie No. 1	Ohne Blüthe	2,020	0,390	—	1,630	—
				4. *Cinchona lancifolia.*						
1	Von 1 Steckling aus Neugranada	Tjie-Njieroean	1950	Wie No. 1 der C. succir.	Ohne Blüthe	3,334	1,757	—	2,577	—
				5. *Cinchona lanceolata.*						
1	11 Jahre, von einem Steckling	Tjie-Njieroean	1950	Wie No. 1 der C. succir.	Mit Blüthe	1,030	0,564	—	0,466	—
				6. *Cinchona Pahudiana.*						
1	4 Jahre	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Mit Blüthe u. Frucht	2,743	0,820	—	1,923	Vorhanden
2	4 Jahre	Nagrak	1625	Ohne Schatten	Ohne Blüthe	1,910	0,936	—	0,974	Vorhanden
3	11 Jahre	Tjie-Njieroean	1950	Wie No. 1 der C. succir.	Mit Blüthe	0,250	—	?	—	?
4	5 Jahre	Kawa-Tjie-Widei	1950	Im Schatten	Ohne Blüthe	1,660	0,635	—	1,025	Vorhanden
5	6 Jahre	Rioen-Goenong	1625	Im schwachen Schatten	Mit Blüthe u. Frucht	0,290	Spur	—	?	?
6	6 Jahre	Rioen-Goenong	1525	Im schwachen Schatten	Ohne Blüthe	1,310	0,590	—	0,720	?
		(Alle 6 Exemplare waren aus Stecklingen erzogen.)								

An diese Resultate knüpft Moens verschiedene theoretische und practische Folgerungen. Zunächst bestätigen sie die Angabe von Karsten etc., dass einerlei Chinabaum in seiner Rinde sehr ungleich viele Chinabasen erzeugen kann, wie namentlich die Cinchona Pahudiana und auch die Cinchona Calisaya dubia ausweisen, ohne aber darüber schon jetzt eine Erklärung geben zu können. Dass der Einfluss von Licht oder Schatten auf die lebenden Bäume eine bedeutende Rolle spiele, kann aus jenen Resultaten nicht klar aufgefasst werden, wiewohl die Erfahrung lehrt, dass die Chinabäume sich im Lichte kräftiger entwickeln, eine dickere Rinde und auch früher Früchte erzeugen, als im Schatten. Deutlicher scheint dagegen mit dem Eintritt des Blühens eine Verminderung der Chinabasen stattzufinden, wofür Cinchona Calisaya dubia und Cinchona Pahudiana sprechen, die aber auch wiederum selbst Ausnahmen aufzuweisen haben. Möglicherweise übt auch der Boden einen Einfluss auf die Erzeugung von Chinabasen aus, und nach der Analyse des Bodens von De Vry, worin Chinabäume in Südamerika natürlich wachsen, scheint derselbe sehr kalkreich seyn zu müssen, und hat daher Derselbe auch v. Gorkom angerathen, für die Pflanzungen einen solchen kalkreichen Boden zu wählen, inzwischen ist über einen solchen Versuch noch nichts bekannt geworden.

Wider Erwarten hat sich die *Cinchona Calisaya dubia* als so werthvoll herausgestellt, dass der Gehalt an Chinabasen darin selbst etwas grösser seyn kann, wie der der *Cinchona Calisaya vera*, von der auch die aus bolivianischen Samen erzielten Bäume viel Gutes für die Zukunft versprechen. Warum jedoch die unter No. 2 angeführte Cinchona Calisaya vera einen so ganz abnorm geringen Gehalt an Chinin entwickelt hat, erscheint unerklärbar. Von der Cinchona succirubra hat sich die aus Engl. Indien eingeführte ungleich reicher an Chinabasen herausgestellt, wie die aus Samen von Hasskarl gezogene, ein Resultat, was sich leicht erklärt, nachdem Miquel (S. 105 dieses Berichts) nachgewiesen hat, dass diese Hasskarl'sche Pflanze eine neue Cinchona-Art betrifft, welche derselbe *Cinchona caloptera* nennt. Die aus Engl. Indien in die Pflanzungen eingeführte Cinchona succirubra ist nach Miquel dagegen die wahre *Cinchona succirubra* Pav. und ihr grosser Werth unverkennbar. Zu den guten Cinchona-Arten kann auch die Cinchona lancifolia gezählt werden, und am schlechtesten haben sich *Cinchona Pahudiana* und die nach Miquel als Varietät dazu gehörige *Cinchona lanceolata* erwiesen.

Nach Moens' Ansicht müssen daher Cinchona Calisaya vera, Cinchona Calisaya dubia, Cinchona succirubra und auch Cinchona lancifolia hinführo in den Plantagen eben so sehr bevorzugt, als Cinchona caloptera, Cinchona Pahudiana und die als Varietät dazu gehörige Cinchona lanceolata vernachlässigt und ihre weitere Verbreitung aufgegeben werden, wie solches Miquel und Mulder auch schon früher in Betreff der Cinchona Pahudiana, für welche Junghuhn eine unbegründete Vorliebe gehabt habe, der Hollän-

dischen Regierung empfohlen hätten, die dann auch die weitere Vermehrung verboten habe. In einer angefügten Notiz nimmt De Vry jedoch Junghuhn, der sich nicht mehr vertheidigen könne, wegen der Beschuldigung einer unbegründeten Vorliebe für die Cinchona Pahudiana mit Recht in Schutz, indem er zeigt, wie diese Cinchone nach Java gekommen und hier aus ganz anderen und keineswegs tadelnswerthen Gründen eine grosse Verbreitung gefunden habe (vergl. Jahresb. für 1864 S. 66 und über den Werth dieser Rinde den Bericht für 1868 S. 74—75).

Indem Moens der Chinacultur als Hauptzweck die Aufgabe stellt, Chinin-reiche Rinden für die Chinin-Fabriken zu produciren, erinnert er auch an das Bedürfniss einer

Cortex Chinae fuscus für Decocte etc., glaubt aber den Verbrauch derselben bereits als so beschränkt geworden betrachten zu dürfen, dass der Bedarf an derselben völlig mit den Zweigrinden der Cinchona Calisaya aus den Plantagen, welche für die Chinin-Fabrikation ungeeignet befunden seyen, gedeckt werden könne, zumal sie im Gehalt an Chinabasen der Loxa- und Huanuco-China nicht nachständen und jedenfalls der Rinde von Cinchona Pahudiana, welche De Vry und Oudemans für jenen Zweck empfohlen hätten, vorzuziehen seyen.

Durch die der zweiten Abhandlung zu Grunde liegenden Versuche suchte Moens dagegen zu erfahren, wie viel Vegetationswasser die frischen Chinarinden aus den Plantagen auf Java einschliessen, und welchen Einfluss das Trocknen der Rinden in der *Sonne* und im *Dunkeln* auf den Gehalt und die Beschaffenheit der Chinabasen in denselben ausübt.

Für diesen Endzweck bekam daher Moens die authentischen Rinden von 2 aus Samen ohne Schatten gezogenen Exemplaren der Cinchona Calisaya vera und von 10 Exemplaren der Cinchona Calisaya dubia in ganz frischem Zustande zugesandt, welche mit einigen Ausnahmen aussen ein schönes und characteristisches Ansehen hatten, während die anderen durch Abreiben des Periderma's so entstellt aussahen, dass man sie ohne Weiteres nicht für Chinarinden halten könnte.

Durch das sorgfältige *Austrocknen* schliesslich bei +125° verloren die meisten 64,46 und die übrigen nur 61,79 Proc. Wasser. Nimmt man nun an, dass die gewöhnliche Chinarinde im lufttrocknen Zustande noch 13 Procent Wasser enthält (Moens fand nämlich in einer aus der dortigen Militair-Apotheke entnommenen „Cortex peruvianus fuscus“ durch Trocknen bei +125° den Wassergehalt noch zu 13,36 Procent), so glaubt er annehmen zu dürfen, dass die frisch geschälten Rinden bei dem zum Verpacken üblichen Trocknen in den China-Etablissements ungefähr $^3/_5$ am Gewicht verlieren.

Als Moens dann den *Gehalt* an Chinabasen in diesen Rinden sowohl nach dem Trocknen in der Sonne als auch im Schatten vergleichend bestimmte, fand er ihn nahezu gleich oder doch nur so verschieden, wie 2 Analysen nach einander von einerlei Rinde her-

auszustellen pflegen; eben so fand er auch die zuerst mit einander gemengt erhaltenen Basen bei ihrer Trennung in Rücksicht auf ihre Natur und relatives Gewichts-Verhältniss in ähnlicher Weise völlig gleich, und beides war auch der Fall, ob die Rinden langsam oder rasch getrocknet worden waren. Zu bemerken ist dabei auch noch, dass die Analysen so viel wie möglich unter Ausschluss des Lichts ausgeführt wurden.

Daraus folgert er, dass die Sonne auf die Chinabasen weder einen vermindernden noch einen verändernden Einfluss ausübt, so lange sich dieselben in der Rindensubstanz eingeschlossen befinden, worüber Pasteur (Jahresb. für 1853 S. 113 und für 1866 S. 91) bekanntlich das Gegentheil behauptet.

Wie vortrefflich sich meist alle diese Chinarinden im Gehalt an Chinabasen zeigten, kann aus der folgenden tabellarischen Uebersicht ersehen werden.

No.	Alter.	Pflanzung.	Mit oder ohne Blüthe.	Summe der Chinabasen in Proc.	Chinin in Proc.	Chinidin in Proc.	Cinchonin in Proc.	Cinchonidin in Proc.
			1. *Cinchona Calisaya vera*					
1	4 Jahre	Tjie-Njieroen	Mit Blüthe u. Frucht	7,482	3,670	—	3,812	—
2	desgl.	desgl.	desgl.	7,442	wenig	2,262	viel	—
			2. *Cinchona Calisaya dubia.*					
1	7½ Jahr	Tjie-Beureum	Mit Blüthe u. Frucht	4,375	1,965	—	—	2,41
2	desgl.	desgl.	desgl.	3,091	1,725	—	1,366	wenig
3	desgl.	Malawar	desgl.	2,465	0,591	—	1,874	—
4	desgl.	desgl.	Ohne Blüthe	3,573	1,850	—	1,184	0,539
5	desgl.	desgl.	Mit Blüthe u. Frucht	3,800	1,590	—	1,405	0,805
6	desgl.	desgl.	Ohne Blüthe	„	„	—	„	„
7	desgl.	desgl.	Mit Blüthe u. Frucht	3,890	2,714	—	1,176	—
8	desgl.	Tjie-Bietoeng	desgl.	4,638	0,589	0,140	3,903	—
9	desgl.	desgl.	desgl.	4,800	1,170	—	3,630	—
10	4½ Jahr	desgl.	Ohne Blüthe	6,010	2,831	—	3,179	—

Die beiden Cinchona Calisaya vera waren aus Samen unbeschattet und No. 8, 9 und 10 von der Cinchona Calisaya dubia durch daneben gepflanzte Bäume mässig beschattet aufgewachsen, und von den drei letzteren wiederum die beiden ersteren aus Samen und die letzte aus einem Steckling hervorgegangen.

Auffallend und noch unerklärt erscheint der grosse Gehalt an Chinidin in einer Rinde der Calisaya vera und noch mehr der Gehalt an Cinchonidin in einigen Rinden der Cinchona Calisaya dubia, was in der China Calisaya gar nicht vorkommt, wie auch schon De Vry gefunden hat, während derselbe das Chinidin in der Calisaya häufiger fand.

Bei diesen Prüfungen stiess Moens auch auf eine amorphe Chinabase, welche er eine „leicht schmelzbare" nennt; allein De Vry findet in einer hinzugefügten Notiz diese Bezeichnung ungeeignet, da sie doch die Base zu betreffen scheine, welcher er (Jahresb. für 1866 S. 90) schon wiederholt auf die Spur gekommen sey, ohne sie genügend characterisiren zu können.

Ueber das Verfahren, welches Moens auch hier zur chemischen Prüfung der Chinarinden anwandte, ist schon S. 129 dieses Berichts speciell referirt worden.

China alba de Payta. Unter dem Namen „Weisse China von Payta“ empfing Hesse (Annal. der Chem. u. Pharm. CLIV, 287) von Jobst in Stuttgart eine Rinde, um einen etwaigen Gehalt an Chinin darin aufzusuchen und damit ihren Werth zu bestimmen. Da Hesse jedoch ausser der Herkunft nichts über den Ursprung dieser Rinde mitgetheilt bekam, da Derselbe ferner keine Chinabase, sondern dafür zwei andere neue Basen darin fand, und die Rinde selbst in der Structur sich sehr verschieden von Chinarinden zeigte, so erklärt er sie für keine echte Chinarinde, sondern er hält sie für die *Quina blanca* Mutis, welche Bestimmung nach der folgenden Beschreibung auch wohl richtig seyn kann, und dann würde sie die

China alba granatensis seyn, welche uns eigentlich erst durch Delondre & Bouchardat (Jahresber. für 1855 S. 36) genauer wieder bekannt geworden ist und welche Karsten (Jahresb. für 1858 S. 54) von der

Ladenbergia macrocarpa Klotzsch ableitet. In früherer Zeit hat zwar Mill in einer „Weisse China“ genannten Rinde ein *Blanchinin* angeblich gefunden, allein diese Base ist seit der Zeit eben so problematisch geblieben, wie die von demselben angewandte Rinde selbst. Und wenn Henry (Jahresb. für 1854 S. 40) in einer „weissen Chinarinde“ sowohl Chinin als auch Cinchonin gefunden hat, so hatte er gewiss nicht diese China alba, sondern eine wahre Chinarinde in Händen. — Von der zugesandt erhaltenen Payta-Rinde gibt Hesse folgende Verhältnisse an:

Sie betrifft nur den Bast und ist dieser aus grünlich gelben Zellen gebildet, zwischen denen eine grosse Menge eines weissen Pulvers abgelagert ist. Die Stücke sind glatt, bis zu 1 Fuss lang, bis 2 Zoll breit und bis 3 Linien dick. Sie brechen kurzfaserig, splittrig und besitzen einen so geringen Zusammenhalt, dass ihre Zellen durch den Druck mit einem Fingernagel leicht von einander getrennt werden können. Ammoniakliquor färbt die Rinde grünlich gelb. Salzsäure löst das zwischen den Zellen eingelagerte Pulver leicht auf, während sich die Bastzellen dunkelgelb färben, und die saure Lösung gibt mit Ammoniakliquor oder mit vielem essigsauren Natron einen reichlichen weissen, flockigen Niederschlag, welcher *oxalsaurer Kalk* ist, den Hesse für das „Blanchinin“ von Mill zu halten geneigt ist. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit gibt mit Alkohol einen anderen weissen Niederschlag, der mit heissem Wasser einen Kleister bildet, also gewöhnliche Stärke betrifft, deren Gehalt in der Rinde so gross ist, dass dieselbe schon als Pulver mit siedendem Wasser denselben Kleister erzeugt, dass sie in Gemeinschaft mit dem oxalsauren Kalk der Rinde ihre weisse Farbe ertheilt, welche nicht, wie bei den Chinarinden, durch Gerbsäure und deren gefärbte Oxydationsproducte

beeinflusst wird, und dass die Rinde selbst vortheilhaft zur Bereitung von Alkohol benutzt werden könnte, zumal sie keine flüchtigen Körper enthält, welche bei der Abdestillation desselben mit übergehen könnten. Alkohol liefert mit der Rinde einen Auszug, der durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt oder, wenn er stärker gemacht war, gefällt wird, und mit Bleizucker einen gelben amorphen Niederschlag bildet, aber durch Thierleim nicht gefällt wird.

In dieser Rinde hat nun Hesse zwei organische Basen gefunden, die eine davon genauer untersucht und gerade nicht zweckmässig nach dem Ausschiffungs-Hafen

Paytin genannt. Dieselbe wird erhalten, wenn man die Rinde mit Alkohol extrahirt, von dem filtrirten Auszug den Alkohol abdestillirt, den Rückstand mit kohlensaurem Natron anrührt und nun mit Aether auszieht. Die vermischten und filtrirten Aetherauszüge werden mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei die färbenden Stoffe grösstentheils in dem Aether bleiben, die Basen aber in die Schwefelsäure übergehen. Der gefärbte Aether wird abgenommen, die Lösung der Basen in der verdünnten Schwefelsäure mit Thierkohle behandelt, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniakliquor nahezu, aber nicht ganz völlig neutralisirt und nach dem Erkalten so lange mit Jodkalium in Ueberschuss versetzt, bis dadurch kein Niederschlag mehr erfolgt. Dieser Niederschlag (jodwasserstoffsaures Paytin) ist weiss und amorph, wird aber bald dicht, krystallinisch und gelb. Man filtrirt ihn nach 24 Stunden ab, wäscht ihn mit Wasser nach, zerreibt ihn mit kohlensaurem Natron und Wasser, zieht die Masse wiederholt mit Aether aus, schüttelt die vermischten und filtrirten Auszüge noch mit etwas Wasser aus und lässt den Aether freiwillig verdunsten, wobei sich das Paytin in schönen Krystallen absetzt. Man kann aber auch die vom Aether getrennte schwefelsaure Lösung desselben mit Ammoniak fällen, wobei sich ein Theil des Paytins in weissen amorphen Flocken abscheidet, die bald krystallinisch werden, und der Rest langsam in langen Krystallnadeln nachfolgt. Durch Umkrystallisiren mit Alkohol erhält man endlich das Paytin in schönen und wohlausgebildeten farblosen Prismen. Von dem Paytin bekam Hesse 2,5 Procent aus der Rinde.

Das so erhaltene Paytin wurde nach der Formel $C^{42}H^{48}N^2O^2 + 2HO$ zusammengesetzt gefunden. Aus Wasser angeschossen verliert es die Hälfte seines Krystallwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen das aus Aether angeschossene Paytin völlig luftbeständig ist und die 2 Atome des Wassers so fest gebunden enthält, dass es erst bei +120° völlig daraus weggeht. Es schmeckt bitter, scheint nicht giftig zu seyn, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzin, Petroleumäther und Chloroform, aber wenig in Wasser, Kalilauge und Ammoniakliquor. Es schmilzt bei +156° zu einer farblosen Masse, welche beim Erkalten amorph erstarrt. In stärkerer Hitze destillirt ein öliges Liquidum davon ab mit Zurücklassung von Kohle. Eine Lösung des salzsauren Paytins gibt

mit Platinchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen in Salzsäure mit braunrother Farbe löst, welche bald in Blau übergeht unter Abscheidung eines indigoblauen Niederschlags. Goldchlorid färbt die Lösung des salzsauren Paytins purpurroth unter Abscheidung eines eben so gefärbten Niederschlags, und Chlorkalklösung färbt die Lösung dunkelroth, hierauf blau und dann rasch blassgelb, unter Abscheidung eines weissen amorphen Körpers, der vielleicht das nachher anzuführende Paiton ist. Concentrirte Salpetersäure löst das Paytin ohne Farbe auf, aber die Lösung wird bald granatroth und endlich gelb. — Diese Farbenreactionen kennzeichnen das Paytin ganz besonders. — Mit Eisenchlorid und concentrirter Schwefelsäure gibt das Paytin keine bemerkenswerthe Reactionen.

Das Paytin reagirt alkalisch und bildet mit Säuren Salze, wovon Hesse folgende untersucht hat:

Salzsaures Paytin $= C^{42}H^{48}N^{2}O^{2} + HCl$ wird erhalten, wenn man das Paytin in Alkohol löst, die Lösung bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt und gelinde verdunsten lässt, oder besser, wenn man das Paytin in Essigsäure löst, die Lösung mit Kochsalz sättigt und das dann sich krystallinisch ausscheidende Salz durch Umkrystallisiren mit wenig heissem Wasser reinigt.

Es bildet farblose Prismen, enthält kein Krystallwasser, löst sich bei +15° in 16,6 Theilen Wasser, auch leicht in Alkohol, aber nicht in Aether. Die Lösungen färben sich langsam röthlich. Die Lösung in Wasser scheidet mit Platinchlorid

Salzsaures Paytin-Platinchlorid $= C^{42}H^{48}N^{2}O^{2} + HCl + PtCl^{2}$ in Gestalt eines dunkelgelben amorphen Niederschlags ab, der sofort abfiltrirt und gewaschen werden muss, weil er sich sonst rasch zersetzt.

Salzsaures Paytin-Quecksilberchlorid ist der gelbliche amorphe Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in der Lösung des salzsauren Paytins hervorbringt.

Jodwasserstoffsaures Paytin krystallisirt in weissen Prismen, die sich ziemlich in kaltem und sehr leicht in heissem Wasser lösen, aber in einer Lösung von Jodkalium nahezu unlöslich sind, daher bei der Bereitung von diesen ein Ueberschuss zugesetzt werden muss.

Salpetersaures Paytin stellt man durch doppelte Zersetzung von salzsaurem Paytin und salpetersaurem Silber dar. Es krystallisirt in farblosen Nadeln.

Schwefelsaures und *oxalsaures Paytin* sind beide in Wasser leichtlöslich und anscheinend nicht krystallisirbar.

Chromsaures Paytin ist ein gelber amorpher Niederschlag, der sich sehr bald verändert und in Schwefelsäure mit einer dunkelrothen Farbe auflöst.

Pikrinsalpetersaures Paytin schlägt sich in schönen gelben Flocken nieder, die sich in heissem Wasser ziemlich lösen.

Wird endlich das Paytin mit Natron-Kalk erhitzt, so sublimirt sich daraus ein stickstofffreier Körper, den Hesse

Paiton genannt, aber noch nicht analysirt hat. Derselbe bildet schöne farblose Blätter und Nadeln, die sich leicht in Alkohol und in Aether auflösen und aus der Lösung in Alkohol durch Wasser in weissen amorphen Flocken wieder abgeschieden werden. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalilauge und Wasser verhalten sich dagegen indifferent.

Die *zweite Base*, welche oben erwähnt wurde und welche durch das Jodkalium nicht mit gefällt wird, kommt in der Rinde in so geringer Menge vor, dass Hesse ihre weitere Erforschung verschieben musste, bis es ihm glücken wird, eine grössere Menge von der Rinde zu ihrer Bereitung zu acquiriren. Er gibt davon nur an, dass sie amorph sey und auch nur amorphe Salze zu bilden scheine, und dass sie sich wahrscheinlich zum Paytin verhalte, wie Cinchonicin zum Cinchonin. Einen Namen hat er ihr noch nicht gegeben.

China Jaen (Loxa) nigricans s. *China Pseudoloxa*. Für diese China, die *Aschy Crown bark* des englischen Handels, hat der „President of the Society of Natural and Physical Sciences of Caraccas" Dr. Ernst (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 66) den sie liefernden Chinabaum an den Gebirgs-Abhängen von Papelon Anauco, Gelipan etc. in Venezuela in einer Seehöhe von 4500 Fuss gruppenweise angetroffen und für die

Cinchona cordifolia Mutis, var. *rotundifolia* Wedd. (Cinchona rotundifolia *Pav.*) bestimmt. Er traf dort diesen Baum in einer Stärke von 83 Centimeter im Umfange an, und soll derselbe auch in Mariches vorkommen und seit einiger Zeit zur Einsammlung der dunkeln Jaen-China für die Ausfuhr benutzt werden. In 60 Grammen einer von diesem Chinabaum zur unrichtigen Zeit abgeschälten Rinde hat Senor Vicente Marcano 3 Decigrammen Chinin und 4 Decigrammen Cinchonin gefunden.

Dr. Ernst gibt ferner an, dass aus dem Hafen von Porto Cabello die unter dem Namen

China de Maracaibo bekannte China ausgeführt werde, und dass dieselbe von der

Cinchona tucujensis Karst. gewonnen werde, welcher Chinabaum in den die Colonie „Tovar" umgebenden Wäldern in einer Seehöhe von 12 bis 15 Fuss vorkomme. (Vgl. S. 115 dieses Berichts).

An den genannten Localitäten hat Ernst auch Buena Henleana und B. Moritziana wachsend angetroffen.

Paricin. Im vorigen Jahresberichte S. 93 habe ich mitgetheilt, wie Flückiger diese Base mit Beberin, Buxin und Pelosin identificiren zu können glaubt, in Folge dessen alle diese Basen zusammen geworfen und wegen der Priorität *Buxin* genannt werden müssten.

Hesse (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 232) will vorläufig nicht untersuchen und entscheiden, ob sich das von Flückiger angegebene Verfahren zur Nachweisung

des Paricins eigne oder nicht, wohl aber den Nachweis liefern, dass das Paricin nicht in den zur Fabrikation von Chinin verwandten Chinarinden vorkomme. Hesse hat nämlich schon vor 8 Jahren Versuche angestellt, um dieses Paricin zu gewinnen, und seit der Zeit bei seinen vielen Studien über Chinabasen fortwährend danach gefahndet, ohne bis jetzt auch nur eine Spur von Paricin in den genannten Rinden aufzufinden und zwar bei Versuchen, durch welche es sich nothwendig hätte zeigen müssen, wenn es wirklich darin vorhanden wäre.

Hesse gibt ferner an, dass das Paricin auch nicht identisch seyn könne mit dem

Pelosin, schon weil dieses nach Flückiger's Versuchen ja nach Rechts rotire, das Paricin dagegen nach den Versuchen von De Vry optisch unwirksam sey, und er ist daher der Ansicht, dass wir bis auf Weiteres noch gezwungen wären, das Paricin als eine besondere Chinabase anzuerkennen, welche sich durch ihre Fällbarkeit mit concentrirter Salpetersäure vortheilhaft von den anderen Chinabasen unterscheide.

Fraxineae. Fraxineen.

Fraxinus Ornus. Ueber die Gewinnung der *Manna* in Sicilien hat Cleghorn (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 269) nach eigner Anschauung verschiedene Nachrichten gegeben, woraus ich hier nur einzelne hervorhebe, welche in der viel specielleren und zusammenhängenderen Mittheilung darüber von Stettner (Jahresb. für 1848 S. 35) nicht oder anders vorkommen.

Die Mannaesche wird in Sicilien *Frascinu di manna* s. *muddia* s. *middia* und in Italien *Avorniello* genannt, und aus Samen gezogen zeigt sie eine ausserordentliche Abwechselung in der Form ihrer Blätter.

An Orten, welche für die Mannaesche zu feucht sind, wie z. B. bei *Cefalu* an der östlichen Küste von Palermo soll von Fraxinus excelsior (Frascinu oder Dardenu der Sicilianer und Frassino der Italiener) ebenfalls Manna gewonnen werden!

Wenn die wahre Mannaesche reichlich blüht und Früchte ansetzt, was nur alle 3 oder 4 Jahre zu geschehen pflegt, so soll sie keine Manna liefern, und eben so soll sie an kühlen und hoch belegenen Standorten keine Manna ausgeben, dagegen liefert sie an einigen anderen, offenen und sonnigen Plätzen, besonders an südlichen Abhängen der Hügel in trocknen und kalkreichen Boden die besten Erträge. Die Vermehrung geschieht besser durch Samen als durch Ableger, und die Samen müssen vorzugsweise im Spätjahr, weniger zweckmässig im Frühjahr, in gut bearbeiteten und gedüngten Boden eingepflanzt und die jungen Pflanzen beim Beginn des zweiten Winters bis auf 18 Zoll von einander vermindert werden. Haben sie die Höhe von etwa 3 Fuss und die Dicke eines Fingers erreicht, so werden sie definitiv in Fünfecke, meist je ungefähr 7 Fuss von einander entfernt geordnet. Nothwendig ist

es nun, dass der Boden fleissig von Unkraut gereinigt und alle 2 Jahre am besten mit vegetabilischem Dünger versehen werde. In Gehölzen genügt es, wenn man die Samen in 4 Zoll tiefe Rillen wirft und darin mit Erde bedeckt. Allemal im December wird das Erdreich um die Wurzeln herum aufgelockert, im März aufgehäufelt und im April wieder geebnet. Man zieht die Stämme aufrecht und duldet keine untere Verästung, ohne sie jedoch eigentlich zu beschneiden. Ein keine Manna liefernder Stamm wird entfernt und durch einen Steckling ersetzt, den man von einem guten Baume pfropft. Zuweilen pfropft man auch die Mannaesche auf Fraxinus excelsior. Alle Wurzelausläufer werden unterdrückt, bis die Stämme eine gewisse Stärke erlangt haben, worauf man das Hervorkommen der Ausläufer begünstigt, um erschöpfte Stämme dadurch wieder zu ersetzen.

Die Gewinnung der Manna beginnt, wenn die Bäumchen wenigstens 3 Zoll dick sind, am besten im Juli und August, wo die Blätter anfangen ihre Farbe zu wechseln. Die dazu nöthigen Einschnitte werden 1½ bis 2 Zoll lang und je 1 Zoll über einander so durch die Rinde angebracht, dass der Holzkörper nicht verletzt wird. Das Einschneiden wird am Boden begonnen, täglich 1 Schnitt mehr und immer genau über dem vorhergehenden gemacht, so lange eine trockne Witterung anhält. Am günstigsten wirken anhaltende Winde aus Nord oder Nordwest, trockne Luft, mässige Wärme, stille Nächte, während Feuchtigkeit und Sirocco (ägyptischer Glühwind) eine Auflösung der Manna bewirken. Im folgenden Jahre wird ein Theil der unverletzten Seite des Stammes eingeschnitten und so fortgefahren, bis nach einigen Jahren der Baum ringsum bearbeitet und erschöpft ist und er dann umgehauen wird.

Die Einschnitte werden des Morgens gemacht und Mittags beginnt die Manna schon reichlich auszufliessen. In den Wunden befestigt man kleine Stäbchen, an denen dann der ausfliessende Mannasaft zu Stalactiten erhärtet, welche die werthvollste Mannasorte betreffen, die dort *Manna a cannulo* genannt wird und unsere „Manna canellata" ist; die am Grunde des Stammes auf Ziegeln oder auf halb trocknen Opuntiablättern aufgesammelte Manna heisst dort *Manna a sminuzzo*, *M. in frasco* oder *M. in grosso* (d. h. wohl „Manna communis"?)

Die Nachfrage nach Manna soll in Abnahme begriffen seyn, denn während der Werth der aus Sicilien exportirten Manna im Jahre 1852 nach Murray's Reise-Handbuch noch 34,895 Pfd. Sterl. betragen hat, betrug er nach dem brit. Consul in Palermo

	1863:	1864:	1865:	1866:
Für Nordamerika	758	1377	3514	4079
„ die Ostsee	368	1500	500	1500
„ Frankreich	2593	4446	2141	2384
„ England und deren Colonien	9841	10048	4257	4354
„ Italien	—	100	200	300
„ andere Länder	3377	5259	2200	2258
Summa in Pfd. St. =	16937	22730	12812	14875

In *Calabrien* scheint die Gewinnungsweise der Manna nur dadurch verschieden zu seyn, dass man zum Einschneiden ein krummes zweihändiges Messer gebraucht und von jedem Einschnitt einen Rindenstreifen ablöst. Auch soll in Calabrien im heissesten Sommer eine geringe Menge von Manna in krystallinischen Tropfen oder Thränen am Stamm und auf den Blättern hervortreten und diese unter dem *Manna a corpo* höchst geschätzt werden. (Sie betrifft offenbar die „Manna in lacrymis s. in Guttis" und die „Manna foliata s. mastichina s. di Fronde" der Autoren).

Endlich berichtet Cleghorn, dass auch in der Maremma di Siena (einer ungesunden und wenig bewohnten Gegend am Meere in Toskana) auf die eigenthümliche Weise eine Manna gewonnen werde, dass man ein oberflächliches Rindenstück von etwa 4 auf 2 Zoll an der Sonnenseite des Baumes abhebt, worauf die Manna dann etwa 12 Tage lang ausfliesst, bis die Wunde vernarbt und nun ein neuer Einschnitt gemacht wird, der sich wohl 10 Mal wiederholen lässt. Wir hätten daher noch eine neue Sorte von Manna, eine

Toskanische Manna zu registriren, deren Beschaffenheit aber noch unbekannt ist und welche wohl nur eine lokale Bedeutung hat, aber nicht für die Ausfuhr gewonnen wird.

Manna canellata. Nachdem schon lange nicht mehr von einer künstlichen Manna die Rede gewesen ist, hat seit einiger Zeit sich einmal wieder im englischen Handel eine *künstliche Röhren-Manna* gezeigt, welche von Paris aus dahin kommt, und zwar in Paqueten, deren jedes mit einem gedruckten Schriftstück begleitet wird, worin erklärt wird, dass sie aus einer schlechten und unreinen Natur-Manna durch Reinigung verfertigt werde, dass ihr dabei keinerlei derselben fremden Stoffe (Zucker, Stärke, Jalapa, Scammonium etc.) beigemischt worden wären, und dass sie sich daher von einer Natur-Manna nur durch Abwesenheit von Holz-Rinden- und Blatt-Fragmenten und sonstigen fremden Stoffen unterscheide.

Ueber diese künstliche Röhren-Manna gibt nun Histed (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. XI, 629) in so weit Auskunft, dass wir danach ihre Bedeutung vorkommenden Falls genügend beurtheilen können. Hiernach involvirt dieses Fabrikat eigentlich keinen Betrug, und hat Histed dasselbe so beschaffen gefunden, wie aus dem beigegebenem Schriftstück folgt, und hat er sich sogar sehr über die Kunst gewundert, wie dieses Fabrikat der natürlichen Manna höchst täuschend dargestellt und geformt worden ist, so dass man sie erst bei einer genaueren Betrachtung als ein Artefact erkennt, namentlich dadurch, 1) dass sie klarer, heller und gleichförmiger gefärbt und fester ist, 2) dass sie auf den Bruch keine Krystalle von Mannit erkennen lässt, 3) dass sie nicht den bitterlichen Geschmack und den eigenthümlichen Geruch der natürlichen Manna besitzt, 4) dass sie sich rascher und klarer in Wasser löst, 5) dass sie beim Behandeln mit der 4fachen Menge Alkohol in der Siedhitze einen dem Mel depuratum ähnlich ausse-

henden Rückstand gibt, während die natürliche Röhren-Manna bekanntlich eine harte, unregelmässige Masse zurücklässt, und 6) dass sie bei einer quantitativen Bestimmung nur 40 Proc. reinen Mannit liefert, während die natürliche Röhren-Manna davon bis zu 70 Procent enthält.

Mannasorten des Orients. Ueber eine Reihe von 10 süssschmeckenden und der „Manna" angereihten Ausschwitzungen verschiedener Bäume etc. hat Hausknecht (Archiv der Pharmacie CXCII, 244), der sie auf seinen Reisen in Persien gesammelt hatte, neue naturhistorische Mittheilungen gemacht, und Ludwig (am angef. O. CXCIII, 32) hat denselben die Resultate seiner chemischen Untersuchungen mehrerer derselben angeschlossen. Da diese Substanzen bis jetzt noch nur ein wissenschaftliches Interesse besitzen, so will ich sie hier der Reihe nach aufführen und nur einige Bemerkungen aus beider Abhandlungen daran knüpfen.

a. *Manna quercina*, die schon öfter besprochene *Eichenmanna* oder *Küdret halwa* (Himmelssüssigkeit) der Türken. Der türkischen Sprache unkundige Reisende sollen aus dem letzteren Namen das Wort *Trehala* und Chemiker daraus wiederum für den darin gefundenen Zucker die Bezeichnung *Trehalose* entwickelt haben. Dass aber die hiermit verstandenen Stoffe keinen Zusammenhang mit der Eichenmanna haben, folgt aus der im Jahresberichte für 1860 S. 160 mitgetheilten Nachweisung von Guibourt und Hanbury.

Die Eichenmanna scheint aus den Blättern auf verschiedenen exotischen Eichen durch zahlreiche Stiche von einer Coccus-Art (Coccus manniparus?) in der Menge zum Ausfluss gebracht zu werden, dass sie sich damit schliesslich wie mit einem Mehlthau bedecken; denn während frühere Schrifsstellter sie in dieser Gestalt auf den Blättern von Quercus infectoria beobachteten, sah sie Hausknecht jetzt in Kurdistan eben so auch auf den Blättern der Quercus vallonia und Quercus persica. Die damit bedeckten Blätter werden von den Eingebornen massenhaft abgepflückt und entweder mittelst eines Wiegemessers zu einer feinen graugünlichen zusammenhängenden Masse zerschnitten, die sie selbst in ihren Haushaltungen gebrauchen und auch in den Handel bringen, oder in heisses Wasser halten, bis sich die süsse Ausschwitzung demselben mitgetheilt hat, um die entstandene Lösung dann zu verdunsten zum Syrup etc.

In der ersteren Form hat sie Ludwig von Hausknecht mitgetheilt erhalten; dieselbe bildete eine mit fein zerschnittenen Blättern durchsetzte, auf dem Bruch glänzende, äusserlich etwas zähe, im Innern aber spröde, süss und hintennach bitterlich adstringirend schmeckende Masse, und hat Berthelot (Jahresb. für 1862 S. 95) offenbar ein solches Präparat in Händen gehabt, worin er nach Abzug von Pflanzentheilen und Wasser 61 Proc. Rohrzucker, 16,5 Proc. Invertzucker und 22,5 Proc. Dextrin fand, aber Ludwig konnte darin weder Dextrin noch Rohrzucker auffinden, dagegen aber, ausser vielem Schleim und zerschnittenen Blättern, kleineren Mengen von Stärke, Gerbsäure, Chlorophyll und vielleicht auch von Quercit, 48 Procent Traubenzucker.

b. *Manna astragalina* kann man das süsse Exsudat nennen, welches nach Hausknecht in den Bergdistricten Tshuharmahell und Feridan, namentlich bei der Stadt Chonsar im S.W. von Ispahin in Persien die Zweige von Astragalus florulentus und Astr. adscendens ähnlich dem Mehlthau überzieht und im August theils durch Abklopfen und theils durch Abschaben massenhaft gewonnen wird. Durch das Abklopfen wird die reinste und beste Sorte erhalten, welche man *Ges Alefi* oder *Ges Chonsari* nennt. Dieselbe backt bei dem Abklopfen zu einer schmutzig weissgrauen zähen Masse zusammen.

Diese Astragalus-Manna dient zur Bereitung eines auf allen persischen Bazaren, namentlich zu Ispahan in Gestalt von weissen, runden, etwa 1/2 Zoll dicken und 2 Zoll im Durchmesser haltenden Kuchen käuflichen, sehr beliebten Confects, wozu man dieselbe reinigt, mit Eiweiss durchschlägt, Mandeln, Pistazien und Gewürze zusetzt, die Masse formt, in mässiger Wärme backt, mit Mehl bestreut und auch wohl durch zwischen gelegte Kätzchen von Salix Medemii noch weiter aromatisirt. Diesen Confect nennt man *Ges-engebin* oder *Gesendschebin*. Hausknecht bekam beim Besuch persischer Notabilitäten grosse Schüsseln davon vorgesetzt und die nicht verzehrten Kuchen nachgeschickt, theils aus Höflichkeit und theils weil sie durch seine Berührung der Schüsseln als unrein angesehen wurden.

Ludwig bekam von dieser Mannaart zwei Sorten mitgetheilt, eine gelbbräunliche *extractförmige* und bis auf einige beigemengte Sägespäne und Umbelliferenfrüchte ganz in Wasser lösliche, wie sie direct von den Zweigen abgeklopft worden war, und eine gelbbraune *honigartige*, ganz in Wasser lösliche, welche durch Ablösen von den Astragalus-Zweigen mit Wasser und Einkochen desselben erhalten worden war. Unter Ludwig's Leitung hat Burgemeister in der *ersteren* Sorte

Dextrin . .	30,95	Invertzucker u. Fruchtzucker	17,93
Beimengungen	5,78	Invertzucker und Dextrin .	10,71
Wasser . .	16,80	Org. Säure und Verlust . .	17,83

gefunden und in der *letzteren* Sorte wesentlich nur ein Gemenge von *Syrupzucker* (Fruchtzucker) und *Dextrin* erkannt, in beiden aber weder Mannit noch krystallisirbaren Zucker.

Nach Hausknecht bedeutet der persische Name *Ges* allerdings die *Tamariske* und *engebin* der Honig, aber darum hat die lange bekannte wahre

c. *Manna tamariscina* einen ganz anderen Ursprung, nämlich, wie Ehrenberg schon am sichersten nachgewiesen hat, betrifft sie das durch Stiche vom Coccus manniparus auf jungen Zweigen von Tamarix gallica var. mannifera am Sinai in Arabien, wo man diese Tamariske *Tarfa* nennt, hervorkommende Exsudat. Diese Tamariske kommt allerdings überall, auch besonders im südlichen Persien vor, aber Hausknecht hat daran, wo er sie sah, keine derartige Ausschwitzung beobachtet, wiewohl ihm Polack etc. solches versichert hatten.

Berthelot (Jahresb. für 1862 S. 95) bekam durch Decaisne eine von Leclerc selbst an jener Tamariske gesammelte und daher authentische Probe dieser Manna, welche gelblich und dick syrupförmig war, und worin er 55 Proc. *Rohrzucker*, 25 Proc. *Invertzucker* und 20 Proc. *Dextrin* fand, natürlich nach Abzug von etwa 20 Proc. Wasser und einigen fremden Beimengungen. Man nennt sie auch *Manna vom Sinai* und *Manna der Israeliten*. (Vrgl. den Schluss).

d. *Manna Alhagina* s. *persica* s. *hebraica*, bekanntlich eine bei grosser Hitze aus den Blättern des in Syrien, Persien, Arabien und Aegypten häufigen und selbst ausgedehnte, immergrüne Oasen bildenden Alhagi Maurorum (Hedysarum Alhagi) hervorkommendes Exsudat, jedoch nur in Chorasan in Westpersien constant und so häufig, um für den Handel davon gewonnen werden zu könneu. Die Perser nennen sie *Ter-engebin* und gebrauchen sie anstatt der ihnen unbekannten Manna calabrina. Sie kommt als kleine thränenartige Körner in den Handel, mehr oder weniger mit reifen Schoten von Alhagi maurorum untermengt, zieht leicht Feuchtigkeit an, und wird von persischen Aerzten häufig angewendet.

Ludwig fand in der von Hausknecht erhaltenen Probe die folgenden Gemengtheile:

Eigentliche Mannakörnchen	80,8	Proc.
Hülsen und Samen	10,4	„
Blättchen	6,3	„
Stiele und Dornen	2,5	„

Die Mannakörnchen waren schmutzig bräunlich gelb, theils durchscheinend, spröde, weiss, rissig und krystallinisch, theils amorph und zähe. Er

fand darin über 35 Proc. *Rohrzucker*, ausserdem *Dextrin*, eine *süssliche schleimige Substanz*, ein wenig Stärke, Sandkörner, einen Riechstoff und Phosphorsäure, aber keinen Mannit, was auffällt, da sie bei den Persern die Stelle unserer Eschenmanna vertreten soll.

e. *Manna salicina* wollen wir das süsse Exsudat nennen, welches Hausknecht in Persien, namentlich in Teheran auf den Blättern der Salix fragilis antraf, und welches mit Mehl gemischt in Gestalt von braunen gestaltlosen Stücken in den dortigen Handel gebracht wird: Die Eingebornen nennen dieses Exsudat *Bid chischt* und die Stücke, welche Ludwig von Hausknecht mitgetheilt bekam, waren hell- bis dunkelbraun, erbsen- bis haselnussgross, abgerundet, aussen etwas warzig, auf einem Durchschnitt dem frischen Opium ähnlich aussehend, süss und etwas mehlig schmeckend. Derselbe fand darin hauptsächlich *Traubenzucker*, etwas Fruchtzucker und im Uebrigen *Dextrin*, wenig Stärke und Zellgewebe. — Eine

f. *Manna pomacina* auf den Blättern von *Pyrus glabra* beobachtete Hausknecht in Luristan in einer Seehöhe von 8000 Fuss so massenhaft, dass er beim Durchreiten durch die Wälder von Dalun dadurch nicht allein ganz überzuckert wurde, sondern auch sein Bart zusammenklebte, und alles war mit weissen Blattläusen besetzt. Die Luren behandeln die beblätterten Zweige des Strauchs mit Wasser und erzielen dann durch Verdunsten desselben einen dicken Syrup. – Eine

g. *Manna scrophularina* traf Hausknecht in dem Gebirgsthale *Delli Bau* in Luristan an den Stengeln der Scrophularia frigida in Gestalt von taubeneigrossen Stücken, welche grünlich schwarz und gallertartig waren, und die eigenthümlich süss und nach der Scrophularia schmeckten.

h. *Manna cedrina* traf Hausknecht an Cedrus Libani (libanotica?) im Taurus und Libanon an, und war der Manna laricina von Larix europaea ähnlich.

i. *Manna atraphaxina* bildet weissliche, *Schir-chischt* genannte Massen, welche von Atraphaxis spinosa und von Cotoneaster in Herat und Teheran exsudirt werden und hauptsächlich von Herat in den Handel kommen. Nach Ludwig bildet die von Atraphaxis spinosa gewonnene Manna erbsengrosse, trockne, mehlig weisse, auf der Oberfläche höckerige, mürbe, auf dem Bruch mehlige, mehlig süss und etwas säuerlich bitter schmeckende Körner, gemengt mit gelben süssen Klümpchen, einzelnen durchscheinenden und dem Traganth ähnlich gewundenen Gummistücken, Bruchstücken von Blättern, Stengeln und Kelchen, die alle mit dem mehlig süssen Ueberzuge bedeckt waren. Ludwig fand darin nach Procenten

Linksdrehenden, amorphen Zucker	17,8
Linksdrehendes, klebriges, fade süssliches Gummi	28,1
Durch Bleizucker fällbares Gummi	8,1
Stärke, Bassorin oder Traganthin und Zellgewebe	22,5
Wasser und Verlust	23,5,

dagegen keinen Mannit, und betrifft sie mithin ein ganz eigenthümliches Exsudat.

k. *Scheker tighal* der Perser oder Scheker el *aschaar* der Araber (welche beiden Namen *Thierzucker* bedeuten) betrifft offenbar die im Jahresberichte für 1858 S. 153—154, für 1859 S. 139 und 1860 S. 160 nach Guibourt, Berthelot und Hanbury ausführlich abgehandelte und namentlich dadurch interessante

Trehala der Syrier, dass sie nach Berthelot einen eigenthümlichen Zucker, die *Trehalose* enthält. Nachdem schon Jeckel gezeigt hatte, dass diese Trehala die coconartigen Hüllen einer Curculionide, nämlich *Larinus maculatus* darstellt, hat Frauenfeld diese Nachweisung nicht allein bestätigt, sondern Hausknecht auch die noch zweifelhaft gebliebene Synanthere, auf welcher jene Curculionide diese Cocons erzeugt, festgestellt, indem er sie häufig in den unbebauten Steppen von *Teheran* und *Kum*, so wie auch noch anderswo im östlichen Persien frei aufsitzend an den Stengeln und auf dem von Blüthen befreiten Blüthenboden von *Echinops candidus* antraf. Haus-

knecht glaubt als sicher annehmen zu dürfen, dass die Larve jener Curculionide im Innern des Stengels oder in den Blüthen der genannten Kugeldistel lebe, bis sie zur Verwandlung aussen daran hervorkomme, um hier die Cocons zu erzeugen. Den Larinus maculatus (*Güldigül* der Perser) hat Hausknecht auch auf der schönen Callotropis procera am persischen Meerbusen beobachtet, daher wahrscheinlich auch wohl die Trehala, was er jedoch nicht bestimmt sagt.

Aus einer von Flückiger erhaltenen Probe der Trehala hat Ludwig durch Burgemeister den von Berthelot darin entdeckten Zucker, die sogenannte *Trehalose* darstellen lassen und dann damit die Existenz und Verschiedenheit derselben von der *Mykose* (Jahresb. für 1857 S. 8) bestätigt, insbesondere durch das ungleiche Rotationsvermögen beider Zuckerarten.

(Begründet nun Mannazucker [Mannit] überhaupt den Begriff von *Manna*, so können selbstverständlich alle im Vorstehenden aufgeführten Exsudate fernerhin nicht mehr als Mannasorten betrachtet werden, auch ist nach den bis jetzt darin aufgefundenen Bestandtheilen noch nicht einzusehen, wie irgend eines derselben die Stelle der Eschenmanna als Medicament würde vertreten können. Besitzen sie demnach eine purgirende Wirkung, wie es wenigstens bei einigen derselben nach den mitgetheilten Anwendungen von den Eingebornen scheinen will, so müssen sie irgend einen Stellvertreter für Mannit enthalten, der noch darin aufgesucht werden muss. W.)

l. *Manna bibliana*. An die vorstehenden interessanten Nachweisungen knüpft Hausknecht schliesslich noch eine sehr aufklärende Beurtheilung der Substanz, welche die *biblische Manna* oder die *Manna der Israeliten* gewesen seyn könnte, worüber bekanntlich von jeher ohne sicheren Abschluss viel verhandelt worden ist. Hausknecht kann sich nicht vorstellen, dass sie eine von den obigen süssschmeckenden Exsudaten, also auch nicht die vorzugsweise dafür gehaltene Manna tamariscina betroffen habe. Er citirt dann 3 Stellen aus der Bibel (2 B. Mos. Cap. 16 V. 21; 4 B. Mos. Cap. 11 V. 7—9 und Josua Cap. 5 V. 12), um zu zeigen, dass jene Exsudate weder in den Eigenschaften mit den Angaben der Bibel übereinstimmen, noch, namentlich die Tamariskenmanna, in solcher Menge ausgeschwitzt würden, um einem ganzen Heere den nöthigen Unterhalt gewähren zu können.

Dagegen hält es, gleichwie O'Rorke (Jahresb. für 1860 S. 45), auch Hausknecht nur für wahrscheinlich, dass die biblische Manna eine Flechte oder ein Gebäck daraus gewesen sey, und während O'Rorke die *Lecanora esculenta* als die benutzte Flechte bezeichnet, stellt Hausknecht nun *Chlorangium Jussuffii* auf, weil dieselbe in den Wüsten von *Seïstan* und bei *Tebbes* dazu reichlich genug auf dem Boden wachse und weil die Eingebornen diese Flechte auch jetzt noch beim Mangel an Nahrungsmitteln mahlen liessen und zu einer Art Brod backten. Diese Flechte sah Hausknecht häufig auf den Bazaren von Ispahan und Teheran unter dem Namen *Schirsad* (d. h. mehr Milch), weil ihr Genuss die Milch bei Frauen vermehren soll. Mit ihr stimmen seiner Auffassung nach auch die Angaben in der Bibel gut überein, so namentlich, dass die fragliche Substanz von den Israeliten nur des Morgens gleich nach verschwundenem Nebel hätte gesammelt werden können, aber nachher durch Sonnenwärme geschmolzen wäre, indem die Flechte durch die Feuchtigkeit des Nebels nur aufgequollen und dadurch leicht sichtbar gewesen seyn konnte, während sie dann durch die Sonnenwärme austrocknete, zusammenschrumpfte, sich mit Erde umhüllte und so unkenntlich wurde (nach Hausknecht hätte dafür das Wort „geschmolzen" richtiger mit „verschwinden" übersetzt werden sollen); ferner dass sich die fragliche Manna nur in stets uncultivirten Wüsten vorfand und in der erreichten cultivirten Gegend aufhöre; dass die in Vorrath eingesammelte Manna bald verdorben sey, weil ja die feuchte aufgequollene Flechte zu grösseren Massen angehäuft sich rasch erhitzen und in Verwesung übergehen musste, und endlich dass der Geschmack mit „Semmel und Honig" zu vergleichen war, welche Stelle jedoch, indem man dort auch jetzt noch keinen Semmel kenne, mit „süssem Mehl" oder mit „süssem Brod" hätte übersetzt

werden sollen. Eine feste Substanz ist das Object jedenfalls gewesen, indem die Bibel von Zermalmen auf Mühlen, Backen und Brod redet (möglich wäre es übrigens wohl auch, dass man dabei irgend eins der obigen süssen Exsudate zugesetzt habe). — Ob Chlorangium Jussuffii auch in der Wüste von Sinai vorkommt, konnte Hausknecht jedoch noch nicht erfahren.

Ludwig erhielt von Hausknecht eine Probe von Chlorangium Jussuffii; dieselbe zeigte warzige kugelige Gestalten, welche aussen schmutzig gelbbraun und innen weiss und mehlig waren, aber wahre Stärke konnte darin nicht erkannt werden, dagegen viel von einem Proteinstoff. — Wie schmeckte derselbe?

Umbelliferae. Dolden.

Gummiharze von Umbelliferen. Zum Gegenstande der üblichen Dissertation für die Bewerbung um das Apothekerdiplom 1. Classe in der „Ecole de Pharmacie zu Paris" hat Vigier eine pharmacognostische Monographie über die officinellen Gummiharze der Umbelliferen bearbeitet und herausgegeben, woraus in der „Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 147" die Schlussfolgerungen des Verfassers mitgetheilt werden, welche ein neues Verfahren darbieten, um diese Gummiharze von einander unterscheiden zu können, so dass ich hier speciell darüber referiren will.

Dieses neue Verfahren besteht nun darin, dass man die Gummiharze mit Kalkmilch kocht, die Farbe und den Geruch des erzeugten Liquidums auffasst, das Verhalten von metallischem Silber darin prüft, dann etwas filtrirt, die Farbe des Filtrats und das Verhalten von Salzsäure dagegen untersucht, und endlich das durch Kochen mit Kalkmilch erhaltene Liquidum austrocknet und die Farbe des trocknen Rückstandes beobachtet.

Gummi-resina Asa foetida gibt eine *grüne* Masse, welche stark und stechend nach Zwiebeln riecht, hineingestelltes metallisches Silber schwärzt, beim Trocknen einen grünen Rückstand lässt, und beim Filtriren ein grünlich gelbes Filtrat gibt, woraus Salzsäure weisse Harzflocken abscheidet.

Gummi-resina Galbanum liefert eine *braune* Masse, welche stark nach Angelica riecht, hineingestelltes Silber nicht schwärzt, beim Trocknen einen wie Caffee mit Milch gefärbten Rückstand hinterlässt, und beim Filtriren ein braunes Filtrat gibt, woraus Salzsäure schwach gefärbte Harzflocken abscheidet.

Gummi-resina Ammoniacum bringt eine *hellgelbe* Masse hervor, welche stark nach dem Gummiharz riecht, hineingestelltes metallisches Silber schwärzt, beim Trocknen einen hellgelben Rückstand hinterlässt, und beim Filtriren ein *ambrabraunes* Filtrat liefert, woraus Salzsäure einen (wie gefärbten?) Niederschlag abscheidet.

Gummi-resina Opopanax erzeugt eine *röthlichgelbe* Masse, welche stark nach Petersilie riecht, eingestelltes metallisches Silber langsam schwärzt, beim Trocknen einen schwach gefärbten, aber im Innern deutlich bläulich grün erscheinenden Rückstand liefert, und beim Filtriren ein *röthlichgelbes* Filtrat gibt, worin Salzsäure einen weissen Niederschlag hervorbringt.

Gummi-resina Sagapenum bringt eine *weisse* Masse hervor, welche fade riecht, hineingestelltes Silber schwärzt, beim Trocknen einen unmerklich gefärbten Rückstand hinterlässt, und beim Filtriren ein fast farbloses Filtrat gibt, worin Salzsäure einen weissen Niederschlag erzeugt.

Bei allen 5 Gummiharzen sind die durch die Salzsäure erzeugten Harzniederschläge im Ammoniakliquor mit derselben Farbe löslich, welche das Filtrat vorher besass.

Conium maculatum. Mit seiner bekannten Gründlichkeit hat Schroff (Wochenblatt der K. K. Gesellschaft der Aerzte in Wien. 1870. No. 1) seine morphologischen und pharmacologischen Studien mit den *Früchten* des Flecken-Schierlings (Semen Conii maculati), welche bekanntlich *Doppelachenien* sind, bis zur Erschöpfung fortgesetzt und die erzielten Resultate mitgetheilt, wodurch seine früheren Angaben darüber (Jahresb. für 1856 S. 44 und 1857 S. 51) nicht allein bestätigt, sondern auch nun erst recht klar und sicher gestellt erscheinen.

In *morphologischer* Beziehung erinnert er ganz nachdrücklich an die bereits in früheren Zeiten bekannten, aber schon lange in Pharmacognosien, Pharmacopoeen und in der pharmaceutischen Praxis nicht mehr genügend berücksichtigten Thatsachen, dass dieser Schierling ein *zweijähriges* Krautgewächs ist, dass dasselbe im *ersten* Jahre wohl schon Blüthen und Früchte entwickelt, aber erst sehr spät und die letzteren niemals zur völligen Reife und Propagationsfähigkeit bringt, dass die Pflanze dagegen im *zweiten* Jahre schon in einer viel früheren Jahreszeit blüht und seine Früchte nachher bis zur völligen Reife bringt, dass folglich nur von dieser zweijährigen Pflanze die Früchte verstanden werden können, welche zu Heilmitteln den früheren Begriffen von *unreif* und *reif* entsprechen, dass beide Arten sehr ungleich wirksam sind (ungleich viel *Coniin* enthalten), dass der Begriff von unreifen Früchten, selbst für eine gleiche Jahreszeit ein sehr weitschichtiger ist, weil dieselben sich sowohl in verschiedenen Klimaten als auch bekanntlich an einerlei Pflanze nicht gleichzeitig und gleich rasch entwickeln, und dass daher alle diese Verhältnisse gehörig gewürdigt und realisirt werden müssen, wenn nicht mühsam errungene Erfahrungen der Aerzte wieder illusorisch werden sollen.

Die offenbar schwierig zu lösende Aufgabe bestand mithin darin, die Schierlingsfrüchte sowohl von der einjährigen als auch von der zweijährigen Pflanze *einerseits* in den verschiedenen Entwickelungsstufen auf ihre ungleiche Wirksamkeit pharmacologisch zu prüfen, und *anderseits* dieselben botanisch und pharmacognostisch so zu characterisiren, um eingesammelte Proben davon sicher beurtheilen zu können. Im Verfolge dieser Aufgabe hat es sich dann für medicinische Zwecke als völlig genügend herausgestellt, wenn man von den Schierlingsfrüchten die 4 folgenden Formen unterscheidet und eine genaue Kunde davon nimmt:

1. Die *völlig reifen Früchte der zweijährigen Pflanze* sind Ende September einzusammeln, wenigstens erkannte Schroff diese Zeit dazu für die Umgegend von Wien als die geeignetste, und bezieht sich auch alles Folgende auf die in derselben gesammelten Früchte. Inzwischen weiss jeder Botaniker, dass sich die Blüthezeit des Schierlings mehrere Wochen lang hinzieht und dass folglich auch Ende September, ja selbst im October, wo die Ende September schon völlig reifen bereits *überreif* geworden sind, noch immer einige Döldchen mit nicht völlig reifen Früchten an der Pflanze vorkommen können, welche sich natürlich den reifen Früchten, wenn man diese nicht sorgfältig auspflückt, sondern wie gewöhnlich abstreift, mehr oder weniger beimischen. Zu der Zeit im September, wo Schroff die zu seiner Beschreibung verwandten Früchte durch Abstreifen hatte einsammeln lassen, wogen z. B. 180 ganze Doppelachenien 1 Gramm, und betrugen davon die reifen $144^1/_2$ und die unreifen $35^1/_2$ Stück. — Ein solches Verhältniss würde man also bei der Einsammlung möglichst zu erstreben haben, wenn man damit dieselben Wirkungen erzielen will, (welche Schroff davon beobachtet und angegeben hat. Während bei dem Abstreifen die reifen Früchte fast sämmtlich von den Fruchtstielen abbrechen, bleiben die unreifen Früchte damit meist zu kleinen Döldchen im Zusammenhang. Die reifen Früchte besitzen ferner eine grosse Neigung, sich in ihren beiden Mericarpien zu theilen, daher dieses bei der Mehrzahl schon beim Abstreifen stattfindet, bei den unreifen Früchten dagegen viel weniger vorkommt.

Die ganzen völlig reifen Früchte sind 3 bis 5 und durchschnittlich 3 bis $3^1/_2$ Millimeter lang und 4 Millimeter dick (die halbe Frucht mithin 2 Millimeter breit und dick). Die *Rippen* derselben sind *weissgelb* und scharf hervorragend, die *Thälchen* dagegen *graugrün*. So lange die beiden Achenien noch zusammenhängen, zeigt sich zwischen den einander gegenüber stehenden Flächen in der Mitte eine grössere oder kleinere Kluft, daher die beiden Achenien gekrümmt erscheinen und nur am Griffel- und Stielende mit einander zusammenhängen. Die den Samen umgebende Fruchthaut ist mehr eingeschrumpft und weniger saftreich, wie bei den unreifen Früchten, und die auch bei diesen letzteren schon sparsam auftretenden Stärkekörnchen in der Mittelschicht sind darin bei den reifen Früchten noch seltener zu finden, fehlen zuweilen auch ganz. Die innere Fruchthaut, welche einen geschlossenen Ring von cubischen, nach aussen und innen sehr derbwandigen Zellen bildet, ist dunkler gelb bis braun, wie bei den unreifen Früchten, und die aus kleineren Zellen bestehende zweite ähnliche Zellenreihe, welche die innere Fruchthaut vom Parenchym der Mittelschicht trennt, verhält sich ebenso. An die innere Fruchthaut legt sich die aus sehr kleinen, dickwandigen und braungelben Zellen bestehende Samenhaut, welche sich nur in der Einbiegung, die dem Querschnitt des Samens eine nierenförmige Gestalt verleiht, von jener trennt; auch hier ist die Färbung gesättigter, wie bei den unreifen Früchten. Lässt man auf die innere Fruchthaut,

welche als die Bildungs- und Aufbewahrungsstätte des Coniins und des ätherischen Oels angesehen wird, Kalilauge einwirken, so färbt sich der Inhalt intensiver gelb, wie bei den unreifen Früchten; eine Unzahl molecularer Körperchen schwimmt in dem Strome (bei den unreifen Früchten ist die Färbung durch Kalilauge mehr grünlich gelb). Die ziemlich grossen und dickwandigen Zellen des Eiweisses enthalten grosse Oeltropfen nebst kleineren Proteinkörperchen, während darin bei den unreifen Früchten kleinere Oeltropfen vorkommen, die in ganz jungen Früchten als Fettmolecüle erscheinen. In den Zellen des Fruchtgehäuses zeigen sich ungleich viel weniger Chlorophyll- und Stärkekörnchen, wie in denen der unreifen Früchte. Die unverletzten reifen Früchte sind geruchlos, entwickeln aber beim Kauen einen schwachen und nach dem Zerquetschen mit Kalilauge einen sehr deutlichen Geruch nach Coniin. — Die medicinische Bedeutung dieser reifen Früchte werde ich weiter unten mit der der übrigen Formen vergleichend angeben.

2. Die im *October* bei *Sassin* an der Grenze von Mähren und Ungarn von der zweijährigen Pflanze gesammelten Früchte waren im Allgemeinen um so viel kleiner und relativ reicher an unreifen Früchten, dass 1 Gramm 447 Halbfrüchte darbot, von denen 12 ganze und 135 halbe Früchte reife, und 41 ganze und 206 halbe Früchte unreife waren. Die relativ grössere Menge von unreifen Früchten erklärt sich jedoch dadurch, dass zur Zeit der Einsammlung durch Abstreifen eine grosse Anzahl von überreifen Früchten von den Pflanzen bereits abgefallen war. Im Uebrigen zeigten sich die darunter befindlichen reifen Früchte völlig eben so beschaffen, wie die bei Wien im September gesammelten, nur waren sie durch einen grösseren Gehalt an Chlorophyll ausgezeichnet saftgrün im Ansehen.

3. Die *unreifen Früchte* müssen von der *zweijährigen Pflanze* im Juli gesammelt werden, um der von Schroff ermittelten Wirksamkeit zu entsprechen, und da Derselbe nicht speciell angibt, ob er sie bei Wien im Anfange, in der Mitte oder am Ende Juli für seine Versuche einsammeln liess, so müssen wir sie an anderen Orten im Juli der Pflanze auf der Stufe ihrer Entwickelung entnehmen, wo ihre Beschaffenheit mit der von Schroff davon gegebenen Beschreibung übereinstimmt:

Schroff liess sie von der Pflanze nicht abstreifen, sondern so abschneiden, dass sie auf ihren Fruchtstielen in den kleinen Döldchen noch beisammen sitzen und daher sämmtlich noch ganze Früchte blieben. Die gewonnenen Früchte standen jedoch nicht auf einerlei Stufe der Entwickelung, denn *einige* hatten sich eben nur erst soweit aus der Blüthe herausgebildet, so dass sie kaum 2 Millimeter lang und 1 Millimeter breit waren, während *andere* ziemlich der Reife nahe standen, und die übrigen als Zwischenstufen von diesen beiden Grenzen auftraten. Beim Abstreifen dieser Früchte zerfielen schon viele in ihre beiden Mericarpien, welche bei den übrigen noch fest an einander hielten. Von den am meisten entwickelten Früchten wogen 90 ganze und 252 halbe (zusammen

216 ganze) nur 1 Gramm, und von den übrigen war die doppelte und selbst dreifache Anzahl für 1 Gramm erforderlich.

Diese unreifen Früchte sind in allen Theilen hell- oder graugrün, die Rippen noch weniger hervorragend und entweder wellenrandig oder gekerbt. Sie riechen angenehm aromatisch und etwas an Coniin erinnernd, aber intensiv nach Coniin, wenn man sie quetscht und mit Kalilauge durchfeuchtet. Einige andere Attribute derselben sind schon im Vorhergehenden vergleichend mit den reifen Früchten besprochen worden.

4. Die *Früchte von der einjährigen Pflanze* können nicht leicht verwechselt oder verfehlt werden weder mit den reifen noch mit unreifen Früchten der zweijährigen Pflanze, mit den *ersteren* nicht, weil sie wie ober schon angeführt nie reif werden, und mit den *letzteren* nicht, weil zu der Zeit (Juli), wo diese eingesammelt werden müssen, die einjährige Pflanze erst anfängt zu blühen und dann Früchte anzusetzen.

Auf der höchsten Entwickelungsstufe von der einjährigen Pflanze am Ende des Septembers gesammelt und getrocknet sind diese Doppelfrüchte graugrün, deutlich mit Griffeln gekrönt, zuweilen noch mit Resten der Blumenblätter und Griffel versehen, stark zusammengedrückt, mit relativ sehr tiefen Thälchen ausgestattet. Sie zeigen noch keine Neigung zum Zerfallen in ihre beiden fest zusammenhaftenden Mericarpien, wiewohl mit einer Loupe die sie begrenzende Furche doch schon deutlich erkannt werden kann. Sie sind sehr zusammengeschrumpft und runzlich, die Hauptrippen graugelb, stark hervorragend, wellenförmig gebogen, relativ breit und dick. Sie sind ferner 1½ bis 3 Millimeter lang, 1½ bis 2 M.M. breit und bis ½ M.M. dick, und wägen durchschnittlich 1030 ganze Früchte nur 1 Gramm. Sie zeigen sich zwar sehr hart, aber so mürbe und brüchig, dass man sie in Wasser einweichen und dann in Stearin einbetten muss, wenn man für eine mikroscopische Untersuchung geeignete Querschnitte davon erzielen will. Uebrigens zeigen sie schon früher eine Scheidung zwischen ihrer Fruchthaut und dem Samen, und ist dieselbe durch einen dunkler gefärbten Ring klar angedeutet.

Für die *pharmacologischen* Prüfungen der unter 1, 2 und 3 aufgeführten Fruchtgebilde vom Schierling bereitete der Apotheker Ploy daraus in derselben Weise, wie früher Pach (Jahresb. für 1856 S. 45), ein Extract mittelst 36gradigem Spiritus, und er bekam von einem solchen

Extractum Conii maculati spirituosum ziemlich verschiedene Quantitäten, nämlich aus den

a) unter 3 angeführten Früchten 8,3314 Procent
b) „ 1 „ „ 7,8125 „
c) „ 2 „ „ 7,0312 „

Aus den Früchten der einjährigen Pflanze scheint dieses Mal kein derartiges Extract wieder bereitet worden zu seyn, wenigstens wird solches nicht bemerkt, und hatten jene 3 Extracte folgende Beschaffenheit:

Das unter a) erwähnte spirituöse Extract aus den unreifen Früchten der zweijährigen Pflanze war halbflüssig und dunkelgrün. In sehr dünnen Schichten zeigte es sich unter einem Mikroscop gleichförmig hell grünlich-gelb, mit zahlreichen sich bewegenden Molecularkörperchen. Es roch ähnlich wie Mellago Graminis, entwickelte aber mit Kalilauge sofort einen intensiven Geruch nach Coniin. Bleibt eine dünn ausgestrichene Schicht von dem Extract längere Zeit mit der Luft im Verkehr, so entwickeln sich darin leere farblose Räume, an den übrigen Stellen dagegen gelblich-grüne Flocken, und durch 1 Tropfen Kalilauge erzeugt sich dann eine hellgelbe, stark nach Coniin riechende Flüssigkeit, worin theils sehr zahlreiche Tröpfchen, die allmälig zu grösseren und dunkler gelben Tropfen zusammenfliessen, theils kleinere Bläschen und theils mit Molecularkörperchen gefüllte Blasen auftreten.

Das unter b) aufgeführte Extract aus den reifen Früchten der zweijährigen Pflanze hatte dagegen eine so zähe Consistenz, dass es sich zu Fäden ziehen liess und fest an Glas anhaftete. Grössere Massen davon erschienen schwarzgrün, dünnere Schichten dagegen grünlichgelb. Der Geruch war extractartig, nach einem Zusatz von Kalilauge stark nach Coniin. Dünne Schichten davon erschienen unter einem Mikroscop gleichmässig grünlichgelb, mit grösseren und kleineren Luftblasen durchsetzt und nach grösserer Verdünnung an den Rändern ungleich grosse, runde, farblose und sich bewegende Bläschen zeigend, zwischen denen man ungleich geformte, grünlich gelbe und meist mit molecularer Masse gefüllte Körperchen bemerkt; Kalilauge löst die ganze Masse zu unzähligen kleineren und grösseren Bläschen auf und entwickelt dabei einen starken Geruch nach Coniin; die kleinsten Bläschen schwimmen in der Oberfläche der Flüssigkeit, senken sich aber darin wieder, wenn sie sich zu grösseren Blasen vereinigen. — Schroff liess dieses Extract nochmals aus einer anderen Portion der betreffenden Früchte bereiten, aber nur bis zu derselben Mellago-Consistenz, wie das vorhergehende und nachfolgende, verdunsten und wurden dabei nur 6,41 Procent davon erhalten.

Das unter c) bemerkte, aus den im October gesammelten, aus reifen, überreifen und vielen unreifen gemengten Früchten bereitete Extract endlich war sehr dickflüssig und (wegen der vielen unreifen Früchte) characteristisch lebhaft grün. Es roch extractartig, aber auf Zusatz von Kalilauge stark nach Coniin.

Alle drei Extracte besassen einen säuerlichen, widrig bitterlichen und ekelhaften Geschmack.

In *pharmacologischer* Beziehung ist Schroff durch die Erfolge der Anwendung dieser Extracte bei Kaninchen, worüber das Specielle nicht hierher gehört, zu den folgenden Resultaten gekommen:

1. Die grösste Wirksamkeit oder den sie begründenden grössten Gehalt an Coniin besitzen die im Vorhergehenden characterisirten unreifen Früchte der zweijährigen Schierlingspflanze.

2. Die geringste Wirksamkeit oder den sie begründenden geringsten Gehalt an Coniin haben die Früchte der einjährigen Pflanze.

3. Eine in die Mitte fallende Wirksamkeit und daher einen mittleren Gehalt an Coniin ist den völlig reifen Früchten der zweijährigen Pflanze zuzuerkennen.

Für diese Versuche scheint Schroff das Extract aus den Früchten der einjährigen Pflanze nicht nochmals darstellen gelassen zu haben, wenigstens wird solches nicht erwähnt, aber durch neue Versuche hat er sich überzeugt, dass die vor 13 Jahren zu seinen früheren Versuchen bereiteten und seitdem aufbewahrten Alkohol-Extracte jetzt noch denselben Grad von Wirksamkeit besassen, wie im frischen Zustande, und hat er daher auch ein vollkommen begründetes Recht, sie allein nur für die medicinische Anwendung zu empfehlen, wo man nicht Coniin in isolirter Form gebrauchen wolle, und handelt es sich dabei um eine gesetzliche Vorschrift zur Aufnahme in Pharmacopoeen, so wird man wohl keinen Augenblick mehr iu Zweifel seyn können, dazu die *unreifen* Samen von der *zweijährigen* Pflanze zu fordern.

Vergleicht man nun diese Resultate mit den vor 13 Jahren von Schroff erhaltenen (Jahresb. für 1856 S. 44), so stösst man in so fern auf einen Widerspruch, dass er damals gerade umgekehrt die reifen Früchte für am stärksten und die unreifen Früchte für am schwächsten wirkend erklärte. Inzwischen ist dieser Widerspruch nur ein scheinbarer, indem er sich nun einfach dadurch aufklärt, dass das damals so schwach wirkende Extract aus den nie reif werdenden Früchten der einjährigen Pflanze bereitet worden war, wie sich dasselbe auch jetzt wieder so schwach wirkend gezeigt hat.

In den hier mitgetheilten Angaben scheint aber noch eine andere wichtige Aufklärung zu liegen, welche Schroff nicht daraus hervorhebt. Schroff hatte nämlich bei seinen früheren Versuchen das aus dem rechtzeitig eingesammelten und richtig beschaffenen Schierlingskraut bereitete Alkoholextract um so viel stärker und energischer wirkend befunden, wie die aus den Früchten in ähnlicher Weise hergestellten Alkoholextracte, dass die in pharmaceutischen Laboratorien gemachte Erfahrung, zufolge welcher das Coniin nur aus den Früchten mit Vortheil dargestellt werden könne und danach dieselben auch entsprechend Coniin-reicher seyn müssen, damit ganz unvereinbar erschien, und daher zur Erklärung dieses offenbaren Widerspruchs angenommen, dass das Coniin in dem Kraut frei und daher ungehindert wirkend vorkomme, in den Früchten dagegen mit irgend einem Körper verbunden sey und in dieser Verbindung entsprechend schwächer wirke, ohne aber den Körper nachzuweisen, womit es eine solche Verbindung eingegangen habe. In erster Linie konnte man nun wohl eine Säure als den damit vereinigten Körper vermuthen, aber da die bekannten Salze des Coniins so ungemein leicht löslich sind, um der Säure darin vielmehr eine befördernde als eine vermindernde Wirkung des Coniins zuschreiben zu können, so erschien auch die Annahme nicht ganz ungerechfertigt, dass sich das Coniin in den Früchten mit 2 Atomen Wasser zu dem von Wertheim

(Jahresb. für 1857 S. 49) entdeckten krystallisirbaren Conydrin $=C^{16}H^{30}N+2HO$ verbunden haben könne, zu einem Hydrat, welches schwächer oder erst in dem Maasse wirke, als es sich im Organismus wieder zu Coniin und Wasser spalte, wie solches nach Wertheim durch Phosphorsäure etc. geschieht, und dass dieselbe Spaltung auch durch Kalilauge erfolge, welche man bekanntlich bei der Abdestillation des Coniins aus den Früchten zusetzt. Da jedoch Schroff nun gefunden zu haben angibt, dass die ganz geruchlosen oder anders riechenden Früchte schon beim Befeuchten mit Kalilauge sofort den wahren Geruch des Coniins (je nach der Ausbildungsstufe derselben natürlich ungleich stark) entwickeln, so will es doch scheinen, dass das Coniin darin mit einer Säure verbunden vorkommt, welche die Wirkung desselben irgend wie sehr beeinträchtigt, und welche demnach noch aufzusuchen übrig geblieben ist.

Aber wie dem nun auch seyn mag, so wird man doch wohl nicht darüber in Zweifel seyn können, zu einer vortheilhaften Bereitung des Coniins die unreifen Früchte der zweijährigen Schierlingspflanze wählen zu müssen. — Eine künstliche Erzeugung des Coniins wird weiter unten in der Pharmacie nachgewiesen werden.

Sumbulus moschatus. Bei der Besitznahme der Bucharei durch die Russen ist es gelungen, die Stammpflanze der seit etwa 1836 (Jahresb. III, 99) bei uns bekannten

Radix Sumbuli, Moschuswurzel, aufzufinden und lebend in den botanischen Garten zu Moskau einzuführen. Die dahin gekommenen Exemplare waren jedoch auf der Reise in so weit abgestorben, dass der Garteninspector Lungershausen (Hager's Pharmaceutische Centralhalle XI, 367) nur eins davon zum Treiben und Blühen zu bringen vermochte, aber hofft, von demselben auch keimungsfähige Früchte erndten und damit wiederum diese Umbellifere beliebig vervielfältigen zu können. Koch (am angef. O.) hat sie botanisch erforscht und nachgewiesen, dass sie bis jetzt noch als erste Art einer neuen Doldengattung betrachtet werden muss, für die er den schon früher von Reinsch (Jahresb. für 1848 S. 37) ohne botanische Begründung dafür vorgeschlagenen Namen *Sumbulus moschatus* beibehält, sehr zweckmässig wegen des für die Wurzel schon allgemein gebräuchlichen Namens und wegen ihres Geruchs nach Moschus. Merkwürdig ist es, dass das Gebiet, wo diese Dolde ihre Heimath hat, auch von dem Bisamthier bewohnt wird, wie wenn der Riechstoff des Bisams mit dem dieser Pflanze im Zusammenhang stehe. Wegen dieses Riechstoffs wird die Moschuswurzel gegenwärtig anstatt des theuren Bisams viel mehr zu Parfümerien verwendet, als wie als Arzneimittel, indem die von ihr anfangs gerühmten Heilkräfte sich nicht im erwarteten Grade bewährt zu haben scheinen. Ueber die Bestandtheile dieser Moschuswurzel, derenwegen ich bisher die Stammpflanze derselben als der Gattung „Angelica“ angehörig betrachtet hätte, sind alle erzielten Resultate schon in den vorhergehenden Jahresberichten,

namentlich in denen für 1853 S. 50 und für 1860 S. 53, mitgetheilt worden.

In der jetzigen botanischen Nachweisung ist davon auch die Rede, dass wahrscheinlich 2 verschiedene Moschuswurzeln existirten, wovon die *eine* aus der centralasiatischen Hochebene von der nun nachgewiesenen Sumbulus moschatus durch Russland zu uns komme (somit als die wahre officinelle anzusehen ist) und die *andere* über Ostindien nach Europa gelange (in welcher Beziehung wir fragen: woher? und von welcher Umbellifere?). Diese zweite Moschuswurzel scheint wohl die Drogue zu betreffen, von der ich schon im Jahresberichte für 1852 S. 58 eine kurze Mittheilung gemacht habe.

Berberideae. Berberideen.

Berberis vulgaris. Die reifen *Berberitzenbeeren* sind von Lenssen (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 966) chemisch analysirt worden, und hat er darin nach Procenten gefunden

a) *Lösliche Körper:*		b) *Unlösliche Körper:*	
Fruchtzucker	3,57	Kerne	8,04
Aepfelsäure .	6,62	Schale und Zellstoff	2,56
Pflanzeneiweiss	0,51	Pektose	1,69
Pektinstoffe .	1,37	Asche	0,36
Asche . . .	0,96	Wasser	74,68

Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure konnten nicht darin aufgefunden werden, dagegen eine andere flüchtige Säure, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, aber in zu geringer Menge, um entscheiden zu können, ob sie *Vogelbeersäure* oder eine neue Säure ist.

Menispermeae. Menispermeen.

Anamirta Cocculus. Ueber die *Kokkelkörner* hat Ganss eine sogenannte Magister-Dissertation geschrieben, worin nicht allein die bisherigen Erfolge von pharmacognostischen und chemischen Untersuchungen derselben, sondern insbesondere auch die Prüfung des Biers auf Pikrotoxin gesammelt und abgehandelt worden sind. Diese Dissertation findet sich auch in der „Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IX, 449—456 und 481—490“ abgedruckt, und weise ich darauf hin, als gerade nichts Neues darin vorkommt.

Ranunculaceae. Ranunculaceen.

Coptis teeta. Ueber die *Mismee-Bitter* und *Radix Chynlen* genannte und namentlich von Chinesen sehr geschätzte Wurzel dieser Ranunculacee macht Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 161) verschiedene Mittheilungen, welche jedoch eigentlich nichts Neues enthalten. Sie ist von der Bengalischen

Pharmacopoe aufgenommen worden, enthält nach Perrins und O'Shaugnessy Berberin, gleich wie auch die Wurzel des nordamerikanischen *Goldzwirns*

Coptis trifolia und sollen daher nach dem Letztern die Wurzeln beider Coptis-Arten gleiche tonische Wirkungen besitzen.

Aconitum Napellus etc. Die bekanntlich durch mehrere unvollkommene und widersprechende Angaben einstmals in grosse Verwirrung gerathene, aber schon seit 1854 bis 1861 durch Schroff sehr erfolgreich aufgeklärte Kenntniss von den wirksamen Bestandtheilen in den verschiedenen *Aconitum-Arten* hat durch Flückiger (Archiv der Pharmac. 2 R. CXCI, 196) wiederum einige wichtige Beiträge erhalten, wozu ihm ein öfterer Briefwechsel mit dem am 5. Febr. 1869 verstorbenen Hübschmann, ein Nekrolog über denselben von Gastell (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1869 S. 261), einige Präparate aus Aconitum-Arten von Hübschmann, Morson, Groves und Hopkin & Williams, verschiedene Nachrichten auf in England, namentlich auch bei Hanbury gestellte Anfragen und eigene Versuche die Anhaltepunkte gewährten, ohne aber auch damit zu einer völlig erschöpfenden Lösung aller darüber vorliegenden Tagesfragen gelangen zu können, so dass ich dem Referate darüber noch keine kurze und klare, sondern wiederum nur eine historisch ventilirende Fassung zu geben vermag.

In der Meinung, dass alle neuen *chemischen* Erforschungen der wesentlichen Bestandtheile in den Aconitum-Arten die Resultate gehörig würdigen und wissenschaftlich zu erklären streben müssen, welche vorzugsweise Schroff (Jahresb. für 1861 S. 54—55) bei seinen mehrere Jahre lang fortgesetzten pharmacologischen Studien in der Art erzielt und aufgestellt hat, dass sie wohl nicht einseitig durch Resultate blos chemischer Versuche abgeändert oder gar weggeläugnet werden dürfen, bringe ich dieselben zur einfacheren Aufstellung und leichteren Auffassung des Folgenden hier zunächst kurz gefasst wieder in Erinnerung.

Nach seinen vielseitigen Erfahrungen hielt Schroff sich nämlich zu der Annahme vollkommen berechtigt, dass *alle* bisher in Gebrauch gezogenen Aconitum-Arten (Ac. ferox, Lycoctonum, Napellus, variegatum, — Störckianum? —, paniculatum und Anthora) jedenfalls *zwei* ungleich giftige Körper, einen rein *narkotisch* und einen *scharf* wirkenden, dergestalt erzeugen und in sich einspeichern, dass deren summarische und relative Quantität sowohl je nach der Aconitum-Art und nach der verschiedenen Entwickelungsstufe derselben, als auch nach ungleichen klimatischen Verhältnissen und ganz besonders nach dem Aufwachsen im Natur- oder Gartenboden sehr erheblichen Schwankungen unterworfen ist (Jahresb. für 1854 S. 49), immer aber doch so, dass dem Aconitum Lycoctonum der narkotische und dem Aconitum ferox der scharfe Körper am reichlichsten und fast ausschliesslich angehört, die übrigen Aconitum-Arten aber in dem summarischen und relativen Gehalt

an denselben zwischen jenen beiden Platz nehmen, und dass endlich Aconitum ferox die giftigste Aconitum-Art betrifft, auf welche in dieser Wirkung dann der Reihe nach abnehmend Ac. Lycoctonum, Napellus, variegatum, (Störckianum?), paniculatum folgen und Aconitum Anthora, als so wenig giftig, um gar keine medicinische Beachtung zu verdienen, die Reihe schliesst.

Der Chemie war es demnach vorbehalten, jene beiden Körper aus den Aconitum-Arten gehörig zu isoliren und zu characterisiren, wovon bei der medicinischen Anwendung der eine die *narkotischen* und der andere die *scharfen* Wirkungen bestimmt und klar begrenzt ausübt. Durch die Nachweisungen von Schroff schien nun dieses Ziel bis auf eine vollständigere chemische Erforschung der beiden Körper bereits schon völlig erreicht worden zu seyn, während jetzt durch die Angaben von Flückiger wiederum Manches dabei in Frage gestellt wird; völlig unbeanstandet bleibt dadurch jedoch die Thatsache, dass die organische Base, welche Geiger & Hesse 1833 entdeckten und

Aconitin nannten, und welche Planta (Jahresb. für 1850 S. 37) dann nach der Formel $C^{60}H^{94}NO^{14}$ zusammengesetzt fand, die narkotischen Wirkungen begründet, *einerseits* weil die Existenz dieser Base chemisch wenigstens schon als völlig sicher gestellt angesehen werden kann, und *anderseits* weil die von Schroff und Anderen mit derselben angestellten physiologischen Prüfungen ein völlig damit übereinstimmendes Resultat ergeben haben. Ein besonderes Interesse gewinnen daneben die Mittheilungen, zu welchen Gastell und Flückiger nunmehro ermächtigt waren, dass nämlich nach dem Ersteren sowohl alles Aconitin, welches bisher in Deutschland angewandt wurde, als auch nach dem Letzteren der grösste Theil des auf dem Continente verbrauchten Aconitins aus der Fabrik von Hübschmann in Zürich hervorgegangen ist, weil darin eine Bestätigung der Angabe von Hübschmann (Jahresb. für 1868 S. 92) liegt, zufolge welcher derselbe das Aconitin seit 25 Jahren aus Tausenden von Centnern der frischen Wurzelknollen vom blaublühenden Sturmhut (Aconitum Napellus, wie Flückiger jetzt hinzufügt) nach Geiger's Vorschrift bereitet und in den Handel gebracht hat, und weil daraus weiter folgt, dass nicht allein das Aconitin, welches Planta, Schroff etc. zu wissenschaftlichen Studien verwandten, sondern auch das, welches seither, wenigstens in deutschen Ländern ausschliesslich, als Arzneimittel gedient hat, derselben Quelle entnommen worden war und demnach das wahre Geiger'sche Aconitin betroffen hat.

Die kennzeichnenden Eigenschaften dieses Aconitins hat Flückiger mit einer von Hübschmann empfangenen Portion einer theilweisen Revision unterworfen und dabei nicht allein die von demselben (am angef. O.) darüber angegebenen als richtig bestätigt, sondern denselben an verschiedenen Stellen seiner Abhandlung auch noch einige weitere hinzugefügt, und will ich sie hier gesammelt und vereinigt vorlegen, so wie ihnen auch noch die von Planta, Dragendorff etc. aufgestellten Reactionen anschliessen:

Es ist ein weisses, geruchloses, unkrystallisirbares und nach Flückiger auch im polarisirten Lichte amorph erscheinendes, aber etwas körniges und nicht an Papier haftendes, luftbeständiges Pulver, schmeckt sehr bitter und kaum etwas brennend (nach Flückiger nicht scharf), bedarf zur Lösung nach Geiger etwa 150 Theile kaltes und 50 Theile heisses *Wasser*, nach Hübschmann 2 Theile *Aether*, 2,6 Theile *Chloroform* und 4,25 Theile *Alkohol* (nach Flückiger 5 Theile von einem 75 volumprocentigen Weingeist); es löst sich ferner in Amylalkohol, aber nicht in Petroleumäther, fliesst in Benzin zu Tropfen zusammen und löst sich dann langsam darin auf. Alle Lösungen reagiren stark alkalisch und lassen beim Verdunsten das Aconitin in Gestalt einer farblosen, glasglänzenden und völlig amorphen Masse zurück. Die Lösung in Wasser wird nach Flückiger nicht durch Platinchlorid, aber durch Kaliumquecksilberjodid reichlich weiss und amorph gefällt. Concentrirte Salpetersäure löst es nach Geiger ohne Farbenveränderungen auf, aber concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, langsam schmutzig violett werdender, nach Schroff dagegen mit opaker dunkelbrauner allmälig in Braunroth übergehender Farbe. In siedendem Wasser backt es zu einer knetbaren Masse zusammen, die beim Erkalten hart und spröde wird. Verdunstet man eine Lösung des Aconitins in verdünnter Phosphorsäure oder trägt man das Aconitin in eine erhitzte concentrirte Phosphorsäure, so sieht man nach Praag eine schöne und tagelang anhaltende violette Färbung auftreten, welche Flückiger für Aconitin als sehr characteristisch erklärt, aber während Praag diese Färbung bei einem von Trommsdorff bezogenen Aconitin beobachtete, konnte sie Schroff mit einem von Merck erhaltenen Aconitin nicht hervorbringen (daher es fast aussieht, wie wenn sie von dem Rückhalt eines fremden Körpers bedingt werde). Das Aconitin ist nach Planta wasserfrei, schmilzt (soll wohl „erweicht" heissen) schon bei $+80^\circ$, nach Flückiger aber erst bei $+120^\circ$ zu einer klaren glasigen Masse, und wird in höherer Temperatur zerstört.

Das Aconitin neutralisirt die Säuren vollständig, und soll nach Geiger und Planta nur unkrystallisirbare, nicht zerfliessliche Salze erzeugen, aber Flückiger hat das salpetersaure Salz gut krystallisirt erhalten. Das salzsaure Salz sollte nach Planta $=C^{60}H^{94}NO^{14}+2HCl$ seyn, aber Flückiger hat darin nur 1 Atom Salzsäure, dasselbe also $=C^{60}H^{94}NO^{14}+HCl$ gefunden. Die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser gibt folgende Reactionen: *Kali*, *Ammoniak* und *kohlensaures Kali* fällen daraus das Aconitin in Gestalt von weissen Flocken, die sich im Ueberschuss derselben nur wenig lösen; *kohlensaures Ammoniak*, *doppelt kohlensaures* und *phosphorsaures Natron* bewirken dagegen keine Trübung; eine Lösung von *Jod* in Alkohol gibt einen kermesfarbigen Niederschlag; *Phosphormolybdänsäure* fällt hellgelb und flockig; *Gerbsäure* reagirt nicht, aber auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein dichter flockiger Niederschlag; *Quecksilberchlorid* und *Schwe-*

feleyankalium geben weisse käsige Fällungen; *Pikrinsalpetersäure* bewirkt einen schwefelgelben, dichten und in Ammoniak unlöslichen Niederschlag; *Kaliumkadmiumjodid* fällt weiss und amorph, *Goldchlorid* citronengelbes $C^{60}H^{94}NO^{14}+HCl+AuCl^{3}$, während *Platinchlorid* wohl ein analoges Doppelsalz bildet, aber nicht niederschlägt; *Kaliumplatincyanür* scheidet endlich $C^{60}H^{94}NO^{14}+HCy+PtCy$ in Gestalt eines weissen, schweren und in heisser Flüssigkeit flockig niedersinkenden Niederschlags ab.

Zur Vermeidung von Missverständnissen ist noch besonders zu berücksichtigen, dass das im Vorstehenden characterisirte Aconitin (zur Unterscheidung von anderen im Folgenden vorkommenden Körpern) im Handel und daher auch in Abhandlungen darüber speciell *Deutsches Aconitin* genannt wird, dass es Hübschmann auch *Schweizerisches Aconitin* und Ludwig endlich *Pikraconitin* zu nennen vorschlagen, und dass wir es in der medicinischen und pharmaceutischen Praxis wohl am sichersten *Aconitinum verum* nennen könnten. Ich will es daher im Folgenden *wahres Aconitin* nennen.

Wie befriedigend nun auch durch dieses wahre Aconitin unsere Kenntniss von dem narkotisch wirkenden Bestandtheil der Aconitarten bereits vorliegt, so unsicher ist dagegen nun wieder durch Flückiger's Angaben die von dem scharf wirkenden Bestandtheil derselben geworden.

Schroff hatte nämlich vor etwa 14 Jahren (Jahresb. für 1857 S. 55) gute Gelegenheit, gewiss unzweifelhaft echte Portionen von der Aconitbase aus London zu acquiriren, welche wenigstens damals Morson in seiner Fabrik erzielte und in den englischen Handel setzte, und welche von englischen Aerzten (Pereira, Turnbull, Skey etc.) ihrer ausserordentlichen Giftigkeit wegen zwar sehr gefürchtet, aber doch zu der Zeit allgemein angewandt, so geachtet und dem wahren deutschen Aconitin so vorgezogen wurde, dass sie dieses letztere als unwirksamer zurückwiesen. Wie es scheint so hat man die Base von Morson nur für ein reineres Aconitin gehalten, weil man ihr in England zur Bezeichnung den Namen *pure Aconitine* beilegte, während sie bei Mittheilungen darüber in deutschen Schriften mit dem Namen *Englisches Aconitin* gekennzeichnet wurde. Ich habe sie zur Unterscheidung *Napellin* genannt und dürfte diesen Namen wieder zurückziehen müssen, wenn es einmal gelingen sollte, die Existenz der Aconitbase aufrecht zu erhalten, welche Hübschmann einige Zeit vorher aufgestellt und Napellin genannt hatte, und über welche nachher ein Weiteres vorkommen wird. Flückiger hat das englische „pure Aconitine" in seiner Pharmacognosie nach der Heimath (Nepal) der dafür als Ursprung angenommenen Aconitum-Art *Nepalin* und Hübschmann *Pseudaconitin* genannt, welcher Name, wiewohl Ludwig (Jahresb. für 1868 S. 92) ihn gegen *Acraconitin* zu vertauschen vorschlug, von Flückiger nun allen anderen vorgezogen wird. Für dieses Pseudaconitin (die englische „pure Aconitine") hatte Morson bereits 1837 die Bereitungsweise brieflich an Poggen-

dorff mitgetheilt, der sie dann gleich in seinen „Ann. der Physik u. Chemie XLII, 175“ zur öffentlichen Kenntniss brachte; man glaubt dieselbe aber nicht für echt halten zu dürfen, weil Schroff auf seine desfallsige Anfrage 1857 von Morson dahin beschieden wurde, dass er seine Bereitungsmethode (offenbar wegen besorgter Concurrenz) nicht mittheilen wolle. Aber darum kann Poggendorff's Mittheilung doch wohl echt seyn und es sich dabei gewiss nur um die Aconitum-Art handeln, von welcher die Knollen dazu bearbeitet werden, und welche Morson mit keiner Silbe anführt; denn nach Vorschrift desselben würde man aus den Knollen von Aconitum Napellus ohne Zweifel das wahre deutsche Aconitin, aber nicht dieses Pseudaconitin zu erzielen im Stande seyn. Morson's Bereitungsweise besteht nämlich darin, dass man die fragliche Wurzel mit Alkohol *kalt* auszieht, die vermischten und filtrirten Auszüge zum Extract verdunstet, dieses mit Schwefelsäure-haltigem Wasser erschöpft, den filtrirten Auszug mit Ammoniakliquor in geringem Ueberschuss versetzt, die dadurch gefällte Base mit Aether ausschüttelt, die vermischten und filtrirten Aetherauszüge mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und verdunsten lässt. Headland (F. Royle & F. W. Headland: A Manual of Materia medica and Therapeutics etc. 4 Ed. Lond. 1865 p. 266) erklärt das Aconitin von Morson für rein, aber für zu theuer und, nachdem er gefunden hatte, dass die Thierkohle viel Aconitin einsaugt und verloren macht und dass anderseits das Aconitin nicht so veränderlich ist, um mit *heissem* Alkohol reichlicher ausgezogen werden zu können, änderte er die Vorschrift von Morson dahin ab, dass er die Knollen von, wie er bestimmt ausdrückt, Aconitum ferox 3 Mal nach einander mit Alkohol auskocht, die geklärten Auszüge vermischt, zum syrupförmigen Extract verdunstet, dieses mit Schwefelsäure-haltigem Wasser auszieht, die vermischten und filtrirten Auszüge zur Syrupconsistenz verdunstet, dann mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss vermischt, die erzeugte weisse Masse mit Aether ausschüttelt, und die abgenommenen Aetherauszüge ohne Behandlung mit Thierkohle freiwillig verdunsten lässt, wobei das Aconitin (Pseudaconitin?) als eine klare, blass gelbliche, dem Gummi arabicum ähnlich aussehende und für den Arzneigebrauch hinreichend reine Masse zurückbleiben soll. Will man es ganz weiss und rein haben, so muss es nochmals in Schwefelsäure-haltigem Wasser gelöst, durch Ammoniak wieder ausgefällt und mit Aether ausgeschüttelt werden. Die sonst noch bekannt gemachten Bereitungsweisen scheinen wohl auf Kraut und Wurzeln anderer Aconitum-Arten bezogen werden zu müssen.

Alles, was wir ausserdem bis jetzt über die äussere Beschaffenheit und über die Eigenschaften des Pseudaconitins wissen, besteht in jedenfalls noch sehr wenig befriedigenden Angaben von Morson, Schroff, Hübschmann und Flückiger, nach denen es scheinen will, wie wenn dasselbe nicht immer gleich rein aus der Fabrik des ersteren hervorgegangen ist, und welche ich hier daher der Reihe nach vorführen will:

Nach Morson ist das Pseudaconitin vollkommen weiss, in Wasser so gut wie unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether und Säuren auflöslich.

Nach Schroff war *eine* durch einen dänischen Arzt von Morson erhaltene Probe ein *graues* Pulver, welches eigenthümlich und an Carbolsäure erinnernd roch (war bei der Bereitung vielleicht ein unreines Benzin angewandt worden?), und welches in höchst geringer Menge sogleich einen intensiv herben und an Bibergeil erinnernden, aber bald darauf an der Zunge, im Gaumen und auf den Lippen einen bis zum folgenden Tage quälend anhaltenden, so heftigen prickelnd und brennend scharfen Geschmack hervorrief, dass getrunkener Caffe keine Geschmacksempfindung bewirkte, und dass Bier das heftige Brennen nicht milderte. Mit Alkohol gab diese Probe eine bräunliche Lösung. Eine *andere* von Morson durch Prof. Brunetti acquirirte Probe dagegen war ein *weisses* Pulver mit nur einem Stich ins Gelbe, und fast ganz geruchlos. Sie löste sich ferner viel schwerer in Alkohol als wahres deutsches Aconitin und reagirte auch schwächer alkalisch wie dieses. Von kaltem Wasser wurde sie sehr wenig, aber von heissem Wasser etwas mehr aufgelöst, und die Lösung gab mit Gallustinctur einen geringen, hellbräunlichen und flockigen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure gab damit leicht eine gummiguttgelbe Lösung, deren Farbe allmälig verblasste, so dass sie nach 24 Stunden ganz farblos war. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure gab sie, gleichwie deutsches Aconitin, farblose Lösungen. Sie schmolz beim Erhitzen sehr leicht und roch dann auffallend nach Rhabarber, verkohlte in stärkerer Hitze und die zurückbleibende Kohle liess sich völlig verglimmen. Von dieser Probe waren die minutiösen Partikelchen, welche zur Auffassung des Geruchs beim öfteren Nähern zur Nase und tieferem Einathmen an die Lippen und Zunge gelangt seyn konnten, schon hinreichend, um heftiges Niesen, starken Reiz zum Husten, brennende Schärfe auf der Zunge etc. hervorzurufen.

Nach Hübschmann (Jahresb. für 1868 S. 91) ist es ein sehr feines, schmutzig weisses, sehr anhaftendes, brennend und nicht bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes, Säuren sättigendes und völlig verbrennendes Pulver, welches in siedendem Wasser nicht schmilzt, sondern pulverförmig bleibt, sich unter Zurücklassung von braunen Flocken in 20 Theilen Alkohol, 100 Theilen Aether und 230 Theilen Chloroform auflöst und beim langsamen Verdunsten aus den beiden ersteren Lösungsmitteln in farblosen Krystallen und aus dem letzteren krystallinisch zurückbleibt. Es färbte sich in kaltem Benzol nur dunkel, löste sich aber beim Erhitzen darin auf und schied sich beim Erkalten theils krystallisirt und theils als gefärbtes Pulver daraus wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure bewirkte damit auch auf Zusatz von Salpeter keine Färbung. Mit einem geringen, von Hübschmann zu diesen Versuchen nicht verbrauchten Rest dieser Base hat endlich Flückiger noch gezeigt, dass Hübschmann's Angaben darüber richtig sind, dass sie bei +100° nichts an Gewicht verliert, dass sie aus heissem

Alkohol in ansehnlichen dicken Prismen krystallisirt, und dass sie in heisser concentrirter Phosphorsäure keine Färbung hervorbringt.

Darüber nun, dass alle hier nach Morson, Schroff, Hübschmann und Flückiger besprochenen Proben aus der Fabrik von Morson herstammen, und dass sie nur einerlei Base in verschiedenen Reinheitszuständen repräsentiren, welche eigenthümlich und von dem wahren deutschen Aconitin wesentlich verschieden ist, erscheinen mir durch vorstehende Angaben bereits alle Zweifel als völlig beseitigt, wie unvollständig sie unsere chemische Kenntniss davon auch noch gelassen haben.

Flückiger suchte daher von diesem Pseudaconitin authentische Proben aus England zu acquiriren, um sie einem genaueren *chemischen* Studium zu unterwerfen, unerwarteterweise aber vergebens; denn die Proben, welche er aus den Fabriken von Morson, Hopkin & Williams und Groves mitgetheilt bekam, zeigten sich im Wesentlichen von dem deutschen wahren Aconitin nicht verschieden, und glaubt er nur in der Probe von Hopkin & Williams, deren Geschmack nicht bloss bitter, sondern zugleich auch ein wenig scharf war, eine so geringe Menge von dem fraglichen Pseudaconitin annehmen zu können, dass sie die chemischen und physiologischen Verhältnisse des deutschen wahren Aconitins zu alteriren nicht im Stande sey. Eben so vergeblich waren Flückiger's Bestrebungen, aus England die Knollen von Aconitum ferox zu erhalten, um daraus selbst das in denselben angeblich vorhandene Pseudaconitin darzustellen. Es wurde ihm sogar mitgetheilt, dass gegenwärtig genug Aconitknollen aus der Schweiz (von Aconitum Napellus?) vorhanden wären, und dass deswegen auch ein Posten von 1000 Pfund ausgezeichnet schöner Aconitknollen (von Aconitum ferox?), welche im Sommer 1869 aus Nepal in England angekommen war, von einem der genannten Fabrikanten zurückgewiesen sey. Daraus folgert nun Flückiger wohl ganz richtig, dass man in England keine specielle Rücksicht auf die Aconitum-Art mehr nehme, sondern das Aconitin beliebig aus den Knollen verschiedener Aconitum-Arten zu bereiten angefangen habe, je nachdem sie billiger dafür zu beschaffen wären, und dass daher gegenwärtig auch der angenommene Unterschied zwischen englischem und deutschem Aconitin entsprechend illusorisch geworden sey. Inzwischen will Flückiger damit die Existenz des Pseudaconitins nicht in Abrede stellen, sondern nur darlegen, dass die chemische Beschaffenheit und die Quelle desselben noch gründlicher und sicherer erforscht werden müsse, namentlich erscheint es ihm noch gar nicht als erwiesen, dass das in Nepal *Visha* und *Ativisha* genannte Aconitum ferox oder vielmehr die dort *Bish* und *Bikh* genannten höchst giftigen und zu Pfeilgiften (Jahresb. für 1843 S. 129 und 1849 S. 64) verwandten Wurzelknollen davon wirklich und nur allein als Quelle des Pseudaconitins betrachtet werden könnten, da sich nach Hooker & Thomson (Flora indica 1855. I. 3. 54) unter den am Himalajah einheimischen Aconitum-Arten auch das Aconitum Napellus befinde und die Knollen davon unter dem Namen Bikh mit

eingesammelt würden. — Dahin würden auch die wenig giftigen Knollen von dem im Himalajah einheimischen Aconitum heterophyllum zu zählen seyn (Jahresb. für 1866 S. 100). — Die Knollen von Aconitum ferox, welche Ref. der Güte des Hrn. Schroff verdankt, sind jedoch leicht von denen des Ac. Napellus zu unterscheiden (vergl. auch Jahresb. für 1859 S. 55 und für 1860 S. 56).

Dann wendet Flückiger sich zu den in den letzteren Jahren namentlich von Hübschmann als eigenthümlich aufgestellten Aconitbasen, namentlich zu dem

a. *Napellin* von Hübschmann (Jahresb. für 1857 S. 55) und findet, dass Niemand berechtigt sey, die Existenz desselben anzuzweifeln, bis der Entdecker gründlich widerlegt sey. Diese Bemerkung trifft mich, da ich in meinen Referaten darüber dasselbe fraglich gestellt habe. Hübschmann hatte nämlich in verschiedenen Aconitum-Arten nur eine sehr geringe Menge davon neben dem wahren Aconitin gefunden und davon nur angegeben, dass es bitter und darauf *brennend* schmecke, dass es eine starke, alkalisch reagirende, unkrystallisirbare Base sey, welche sich schwer in Aether, nur wenig in Wasser und leicht in Alkohol löse, und dass eine verdünnte Lösung desselben in Säuren durch Ammoniak nicht gefällt werde. Hierauf und auf Schroff's Nachweisungen (zufolge welcher alle Aconitum-Arten einen narkotischen und einen scharfen Bestandtheil enthalten) gestützt glaubte ich in diesem Napellin den letzteren (höchst brennend schmeckenden) scharfen Bestandtheil vermuthen und den Namen „Napellin" auf diesen letzteren übertragen zu dürfen (am angef. O. S. 56), um so viel mehr, da Schroff gleich darauf eine kleine Menge von Hübschmann's Napellin bekam und dasselbe in der Wirkung nicht wesentlich verschieden von dem wahren Aconitin fand, wonach es vielmehr den Anschein gewann, dass es vielleicht das narkotische Aconitin mit einer Beimengung des scharfen Bestandtheils seyn könne, jedenfalls eine noch problematischere Bedeutung bekam.

Etwa 8 Jahre nachher gab Hübschmann (Jahresb. für 1865 S. 55) ferner an, dass er in dem Aconitum Lycoctonum, welche Pflanze die Alpenbewohner der Schweiz für giftiger halten wie die blaublühenden Aconitum-Arten, weder wahres Aconitin noch das von ihm aufgestellte Napellin gefunden, sondern dafür zwei neue eigenthümliche Basen, nämlich ein *Acolyctin* und ein *Lycoctonin* entdeckt habe, ein Resultat, welches sich um so unerwarteter darstellte, als Schroff (Jahresb. für 1861 S. 54) die narkotischen Wirkungen des wahren Aconitins gerade in dem Aconitum Lycoctonum so rein und kräftig vertreten gefunden hatte, dass dieses Aconitum kaum einen Gehalt an den scharf wirkenden Pseudaconitin bemerken liess und daher als das beste Material für die Bereitung des wahren Aconitins erschien. Inzwischen hat Hübschmann (Jahresb. für 1868 S. 91) später das

b. *Acolyctin* mit dem von ihm aufgestellten Napellin verglichen und es in den Eigenschaften damit so übereinstimmend befunden, dass er geneigt ist, beide Körper als identisch zu betrach-

ten. Zwischen den vorhin in Erinnerung gebrachten Eigenschaften, welche er von dem aus blau blühenden Aconitum-Arten in sehr kleiner Menge erhaltenen Napellin angibt, und denen, welche er an dem in grösserer Menge aus Aconitum Lycoctonum erhaltenen Acolyctin fand und mittheilt, zeigen sich jedoch nicht ganz unwesentliche Differenzen: dieses Acolyctin soll nämlich ein weisses und nur bitter, aber nicht *scharf* schmeckendes Pulver seyn, sich nicht in Aether, aber in Wasser, Alkohol und in Chloroform auflösen; durch Aether soll es aus der Lösung in Alkohol kleisterartig oder, wenn verdünnt, pulverförmig, und aus der in Chloroform langsam in kleinen Tröpfchen abgeschieden werden; die Lösung der Base in Säuren soll durch kohlensaure Alkalien gefällt werden, aber Ammoniakliquor damit zwar keine Fällung, jedoch bis zum folgenden Tage eine klare und farblose Gallert erzeugen. Im Uebrigen gibt er von dem Acolyctin noch an, dass es durch Gerbsäure, Bleizucker und Bleiessig weiss und durch Goldchlorid blassgelb gefällt, so wie durch molybdänsaures Ammoniak stark getrübt werde. Concentrirte Schwefelsäure soll das Acolyctin nicht färben. — Streng genommen kann man das Acolyctin also noch nicht mit dem Napellin zusammenwerfen, und dasselbe eben so wie dieses jetzt noch nur für sehr problematisch erklären. — Dagegen hat Flückiger mit einer von Hübschmann erhaltenen Portion von dem

c. *Lycoctonin* eine Reihe von Prüfungen angestellt, deren Erfolge es ihm unzweifelhaft erscheinen lassen, dass diese Base wirklich existirt und dem, auch im Himalaya vorkommenden, Aconitum Lycoctonum eigenthümlich ist, mit welcher Beurtheilung auch die Resultate der physiologischen Versuche im Einklang stehen sollen, welche Dr. Klebs angestellt hat und welche Derselbe seinerseits veröffentlichen werde. Namentlich soll das Lycoctonin weit weniger energisch giftig wirken wie Aconitin.

Während Hübschmann das Lycoctonin bei der Entdeckung nur in warzigen Krystallen erhalten hatte, war es ihm nachher gelungen, regelmässige Krystalle daraus zu erzielen. Diese Krystalle sind nach Flückiger völlig weisse, leichte Prismen und Nadeln, welche durchfeuchtetes geröthetes Lackmuspapier, wenn man sie darauf legt, blau färben und wovon einige bereits bei +98°, aber mehrere z. B. 5 Centigrammen erst bei +100 bis 104° schmelzen, wiewohl in völlig siedendem Wasser keine eigentliche Verflüssigung des Lycoctonins stattfindet. Das geschmolzene Lycoctonin bildet eine klare, farblose, spröde und auch nach dem Erkalten amorphe glasige Masse, die sich in höchst characteristischer und dem Narkotin ähnlicher, aber ohne Vergleich ausgezeichneterer Weise in hübsche Krystallbüschelchen verwandelt, wenn man sie heissen Wasserdämpfen aussetzt oder mit etwas Wasser befeuchtet, wobei kein Wasser gebunden wird, so dass mithin das Lycoctonin auch in Krystallen wasserfrei ist. Wird jedoch das geschmolzene glasige Lycoctonin zerstückelt und dann dem Einfluss von Wasser ausgesetzt, so krystallisirt dasselbe nicht.

Chloroform löst das Lycoctonin leicht auf und lässt dasselbe beim Verdunsten in Gestalt eines farblosen Firnisses zurück, der, wie die geschmolzene Base, in Berührung mit Wasser krystallisirt, ohne Wasser zu binden. Schwefelkohlenstoff löst das Lycoctonin reichlich auf und lässt dasselbe beim langsamen Verdunsten in Büscheln von Prismen zurück, während Aether, welcher ziemlich viel Lycoctonin auflöst, dasselbe beim freiwilligen Verdunsten in langen federartigen Krystallen anschiessen lässt. Aethyl-Alkohol, Amyl-Alkohol, Terpenthinöl, Mandelöl und Petroleumäther (welcher letztere das Aconitin nicht auflöst) lösen, besonders in gelinder Wärme, erhebliche Mengen von dem Lycoctonin auf.

Von Wasser bedarf das Lycoctonin 800 Theile bei +17°, aber nur 500 bis 600 Theile bei +100°, ohne beim Erkalten wieder etwas abzusetzen. Die Lösung des Lycoctonins in 800 Theilen Wasser bläut geröthetes Lackmuspapier und schmeckt, wie die Base selbst, bitter, welcher Geschmack noch bei 8000facher Verdünnung erkennbar ist, aber nicht mehr bei 20000facher Verdünnung. Eine Lösung von 1 Theil Lycoctonin in 600 bis 800 Theilen Wasser gibt mit Sublimat, Kaliumplatincyanür, Platinchlorid, Kaliumsilbercyanid, Phosphormolybdänsäure, Jodkalium und Bromkalium keine Fällungen, während Gerbsäure, Bromquecksilber, Kaliumcadmiumjodid, Kaliumcadmiumcyanür, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumquecksilberbromid, Bromwasser, so wie Lösungen von Brom in Bromkalium und von Jod in Jodkalium sämmtlich und zum Theil sehr characteristische Ausscheidungen darin hervorbringen, namentlich mit:

Kaliumquecksilberjodid, welches darin einen verhältnissmässig reichlichen Niederschlag erzeugt, der sich schon innerhalb einer Stunde in Krystallbüschel verwandelt, welche in Alkohol löslich sind und daraus in schönen Krystallen wieder anschiessen. Aus einer Lösung in 8000 Theilen Wasser setzt sich die neue Verbindung nicht sogleich, aber nach 1 Stunde langsam in schönen Krystallen ab, und bei einer 20000fachen Verdünnung erst nach 12 Stunden noch sehr schön, aber nicht mehr bei 30000facher Verdünnung.

Kaliumquecksilberbromid, wodurch in einer mit 600 Theilen Wasser bereiteten Lösung nach 24 Stunden ein ähnlicher krystallisirter Absatz gebildet wird.

Durch diese beiden Reagentien wird *Aconitin* aus seiner Lösung in Wasser zwar auch gefällt, aber amorph und nicht krystallinisch werdend.

Bromwasser, womit in einer selbst mit 30000 Theilen Wasser bereiteten Lösung des Lycoctonins ein gelber Niederschlag bewirkt wird, der sehr bald in schöne mikroscopisshe Nadeln übergeht, und ruft eine Lösung von Brom in Bromkalium zwar dieselbe Erscheinung hervor, aber nur in einer concentrirteren Lösung. Die Krystalle lassen sich weder trocknen noch umkrystallisiren.

Kaliumcadmiumcyanid, welches eine analoge nicht weniger schöne krystallisirte Verbindung daraus abscheidet, aber nur, wenn

das Lycoctonin in höchstens 1000 Theile Wasser gelöst ist. Aconitin gibt mit diesem Reagens nur eine amorphe Abscheidung.

Kaliumwismuthjodid, wodurch in einer selbst mit 40000 Theilen Wasser bereiteten Lösung des Lycoctonins ein gelbrother, amorpher und nicht krystallisirender Niederschlag erzeugt wird, der selbst bei noch stärkerer Verdünnung bemerklich ist und daher an Empfindlichkeit alle anderen Reactionen übertrifft.

Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure und Phosphorsäure konnten keine farbigen Reactionen erzielt werden.

Von den mit mikroscopischen Mengen des Lycoctonins dargestellten Salzen zeigte sich das mit Schwefelsäure in Prismen und das mit Salpetersäure in Tafeln krystallisirbar, auch schien das essigsaure Salz krystallisationsfähig, weniger das salzsaure Salz.

Die Lösung der Salze vom Lycoctonin verhält sich gegen die genannten Reagentien ähnlich, wie die der reinen Base in Wasser, und während in der Lösung des essigsauren Lycoctonins durch Phosphormolybdänsäure ein reichlicher Niederschlag entsteht, wird sie durch Kaliumeisencyanür, Rhodankalium, salpetersaures und zweifach-chromsaures Kali, ätzende und kohlensaure Alkalien nicht gefällt.

Bei einer Vergleichung der Verhältnisse aller im Vorhergehenden aufgeführten Basen mit denen des von T. & H. Smith (Jahresb. für 1864 S. 87) im Aconitum Napellus aufgestellten

d. *Aconellin*, welches nach demselben und auch nach Jelletet nur Narcotin zu sein scheint, findet Flückiger, dass jene Basen weder mit dem Aconellin noch mit dem uns gut bekannten Narcotin etwas gemein haben, das Aconellin somit eben so fraglich bleibt, wie zuvor (vergl. auch Hübschmann im „Jahresb. für 1864 S. 88).

Alle Versuche mit dem Lycoctonin hat Flückiger nur mit möglichst kleinen Mengen davon anstellen können, um einen Rest zu Elementar-Analysen verwenden zu können, die aber noch nicht ausgeführt zu seyn scheinen, weil die Resultate derselben nicht mitgetheilt worden sind.

Aus der Abfassung dieser Arbeit scheint fast zu folgen, dass Flückiger eine Haupt-Arbeit von Schroff, welche Derselbe in Reil's Journal (Jahresb. für 1857 S. 55 u. 56) mitgetheilt hatte, nicht gekannt oder nicht hinreichend gewürdigt hat. So, wie Flückiger jetzt die Verhältnisse darstellt, würde Schroff bei seinen Beobachtungen, namentlich in Betreff des Aconitum Lycoctonum, wesentliche Irrthümer begangen haben, und zwar in der Art, dass eine Aufklärung der Differenzen offenbar eine der schwierigsten und verwickeltsten Aufgaben für die gegenwärtige Zeit geworden ist.

In ähnlicher Weise wie hier hat auch Th. Husemann (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIV, 79) die Aconitbasen geschichtlich abgehandelt und dabei namentlich die in Unsicherheit gerathenen rein pharmacologischen Angaben darüber eingehender kritisch aufzuklären gesucht. Namentlich hat er in letzterer Beziehung mit

Anderer und mit eignen Erfahrungen wohl unzweifelhaft nachgewiesen, dass *englisches Aconitin* (Pseudaconitin) und *deutsches Aconitin* in den Wirkungen auf den Organismus zwei wesentlich verschiedene Körper sind und wir daher hinreichenden Grund zu der Annahme haben, dass sie auch physikalisch und chemisch entsprechend von einander abweichen, wenn das erstere auch, wie Flückiger behaupten zu können glaubt, in England nicht mehr vorkommt, und dass dasselbe mithin auch dort sehr allgemein durch das letztere deutsche ersetzt wird.

Nachdem ferner Groves (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 433) von den Abhandlungen sowohl von Flückiger als auch Husemann Kenntniss genommen hatte, benutzte er eine im August d. J. aus Nepaul auf den Londoner Markt gekommenen Sendung von *Bikh* genannten Knollen, um daraus die fraglich gewordene Base darzustellen und diese dann zu characterisiren. Er musste diese Knollen mit dem, wie er sich ausdrückt, absurden Preis von 8 d. für 1 ℔ bezahlen

Groves hat 2 etwas verschieden geformte Knollen im Holzschnitt vorgestellt, aber er vermochte nicht zu entscheiden, ob sie von Aconitum ferox oder einer anderen Aconit-Art gewonnen worden waren, von englischen Aconitknollen zeigten sie sich jedoch ganz verschieden. Sie waren zähe und lederartig, daher schwer zu pulverisiren, selbst nach vorherigem Austrocknen, nach dem Trocknen hornartig und steinhart, so dass die Stärke derselben in Dextrin verwandelt worden zu seyn scheint, zumal sie auch auf dem Bruch wachsartig aussahen und an den Kanten durchscheinend waren. Sie zeigten sich auch viel harzärmer wie die englischen Aconitknollen, und liessen die darin vorkommende Base ungemein leicht rein gewinnen, und zwar zunächst nach dem Verfahren, welches im Jahresberichte für 1866 S. 98 bereits mitgetheilt worden ist, worin er aber von einem gewissen Punkt an eine wesentliche Verbesserung einführte, nämlich:

Er bereitete aus 8 Pfund der zerkleinerten Knollen mit dem sogenannten „methylated Spirit“ (einer Mischung von 90 Theilen Aethyl-Alkohol und 10 Theilen Methyl-Alkohol, wofür wir wohl einfacher und billiger den Aethyl-Alkohol allein anwenden können) unter Zusatz von 4 Unzen starker Salzsäure einem concentrirten Auszug, destillirte den Alkohol davon ab und filtrirte eine dabei sich abscheidende ölig-harzige Masse weg. Statt nun wie früher das saure Filtrat mit einer Lösung von Kalium-Quecksilberjodid auszufällen etc., suchte er dasselbe durch Thierkohle zu entfärben und versetzte die davon wieder abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniakliquor bis zur alkalischen Reaction, wobei sich ein so reichlicher Niederschlag erzeugte, dass sie fast ganz dadurch erstarrte. Dieses Magma wurde wiederholt mit Aether, der vorher mit (durch Salzsäure?) angesäuertem Wasser geschüttelt worden war, behandelt, bis es sich aufgelöst hatte. Die hierbei erhaltene Lösung wurde mit Ammoniakliquor alkalisch gemacht und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die nun erhaltenen und ver-

mischten Aetherlösungen waren kaum noch ein wenig gefärbt und setzten beim freiwilligen Verdunsten die Base der Knollen in weissen glänzenden Krystallen ab, bis die Mutterlauge syrupförmig geworden war. Die von der Mutterlauge getrennten, mit Aether abgespülten und getrockneten Krystalle wogen 43 Grains, und besassen alle von Flückiger etc. für das Pseudaconitin (englisches Aconitin) angegebenen Eigenschaften.

Die syrupförmige Mutterlauge davon liess beim Austrocknen einen 130 Grains wägenden Rückstand. Derselbe hatte ein harziges Ansehen, war amorph, hart und brüchig, erweichte in der Wasserbadhitze und löste sich völlig in Alkohol, und wurde die Lösung in heisses Wasser, welches mit Salpetersäure schwach sauer gemacht war, eingetropft, so vermischte sie sich damit ohne Trübung, aber die Lösung lieferte nichts Krystallisirtes, wie solches mit der Base in Aconitum Napellus der Fall ist. Die Mischung wurde daher mit Wasser verdünnt, mit Ammoniakliquor versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier gepresst und getrocknet. Derselbe wog um 87 Grains, in Folge dessen also von dem Rückstande der syrupförmigen Mutterlauge 43 Grains verloren gegangen waren, hauptsächlich bedingt durch die Löslichkeit in Wasser bei den Waschungen etc., aber Groves hält die zur Lösung angegebene Menge von 150 Theilen Wasser für viel zu gering.

Groves hat nicht bestimmt erklärt, dass diese noch nacherhaltenen 87 Grains mit Alkohol krystallisirbar und wirklich auch Pseudaconitin waren, wiewohl sie diese Base offenbar auch gewesen zu seyn scheinen. Er hat ferner auch keine Angaben über die Wirkungen der von ihm dargestellten Base hinzugefügt, aber darum sind wir doch wohl nach seinen Resultaten völlig zu der Annahme berechtigt, dass die Bikhknollen eine eigenthümliche und von dem deutschen Aconitin wesentlich verschiedene Base enthalten, welche die englische „*Aconitine pure*“ betrifft.

Papaveraceae. Papaveraceen.

Papaver somniferum. Bekanntlich bedecken sich die Früchte dieser Papaveracee, die sogenannten Mohnkapseln mit einer weissen mehligen Schicht, die mit der zunehmenden Reife immer stärker wird, und welche nach Deschamps die Wachsart betrifft, welche *Cerosin* (cerosinsaures Cerossyloxyd) genannt worden ist.

Es ist nun leicht einzusehen, wie von diesem Wachs mehr oder weniger in das Opium bei seiner Gewinnung aus den Kapseln gelangen und daher in den Rückständen, welche beim Ausziehen des Opiums mit Wasser erhalten werden, gefunden werden muss. Aus einem solchen Rückstande von Opium hat nun Hesse (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 637) diese Wachsart zu isoliren gesucht und dabei verschiedene Körper erhalten.

Der Rückstand von Opium wurde nämlich mit etwas Kalk vermischt, mit Alkohol in der Siedhitze ausgezogen, noch heiss

filtrirt und das Filtrat erkalten gelassen, wobei sich daraus eine fast weisse Krystallmasse in reichlicher Menge abschied, welche durch verdünnte Salzsäure von basischen Stoffen befreit und dann durch Umkrystallisiren mit Alkohol ganz rein erhalten werden konnte. Dieses Educt, welches Hesse

Opiumwachs nennt, war jedoch noch kein einfacher Körper, sondern es stellte sich bei der Prüfung als ein Gemenge von mehreren Stoffen heraus. Siedendes Chloroform löste nämlich daraus die eigentliche Wachssubstanz auf, und liess einen farblosen in Prismen krystallisirenden Körper zurück, der über +100° schmolz, aber noch nicht weiter erforscht worden ist.

Aus der Lösung in Chloroform schieden sich dann während des Erkaltens bis auf +10° weisse, etwas glänzende, aus platt gedrückten Prismen bestehende Schuppen ab, welche

Cerotinsaures Cerotyloxyd (Cerotin) = $C^{54}H^{110}O + C^{54}H^{106}O^3$ waren. Dieses wahre Wachs schmolz bei 82°,5 und erstarrte dann wieder krystallinisch bei +80°.

Die Mutterlauge von diesem Körper gab dann beim weiteren und starken Abkühlen noch einen dritten Gemengtheil, welcher beim Wiederlösen in wenig Chloroform noch etwas Cerotin zurückliess, und dann aus der davon abfiltrirten Lösung beim Verdunsten rein erhalten wurde. Derselbe war

Palmitinsaures Cerotyloxyd = $C^{54}H^{110}O + C^{32}H^{62}O^3$ und bildete ein aus kleinen weissen Prismen bestehendes Pulver, welches bei +70° schmolz und bei +76° krystallinisch wieder erstarrte. Dieses palmitinsaure Cerotyloxyd betrug den grössten Theil von dem Gemenge, welches der Alkohol aus dem Opium-Rückstande siedend ausgezogen hatte.

Opium. Bestandtheile desselben. Die im vorigen Jahresberichte S. 108 bereits angekündigte weitere Verfolgung des Opiums auf seine eigenthümlichen Bestandtheile hat Hesse (Ann. d. Ch. u. Pharm. CLIII, 47—83) ausgeführt, und ist es demselben dabei geglückt, nicht allein noch weiter zu demonstriren, dass Merck's

Porphyroxin wirklich eine gemengte Substanz gewesen ist und daher nun unter den Opiumbestandtheilen gestrichen werden muss, sondern auch noch 4 neue Opiumbasen (Meconidin, Laudanin, Lanthopin, Codamin) zu entdecken, dieselben zu characterisiren, und eine weitere chemische Erforschung der beiden schon bekannten Basen: Thebain und Papaverin daran zu schliessen.

Diese neuen Basen bleiben neben mehreren anderen Bestandtheilen in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst zurück, welche erhalten wird, wenn man Opium mit Wasser extrahirt, den filtrirten Auszug mit kohlensaurem Natron oder Kalk im Ueberschuss ausfällt und nun wieder filtrirt. Man schüttelt dieselbe wiederholt mit Aether, macht die vermischten und geklärten Auszüge mit Essigsäure sauer, destillirt nun den Aether ab, und lässt die rückständige Flüssigkeit unter zweckmässigem Umrühren im dünnen Strahl in mässig starke Kalilauge oder Natronlauge so einfliessen,

dass das Alkali stets im Ueberschuss bleibt und der entstehende Niederschlag nicht harzig zusammenbackt, sondern flockig auftritt. Nach 24stündiger Ruhe wird der Niederschlag abfiltrirt und nun theilt sich die Arbeit in die Behandlung des *Filtrats* (a) und in die des *Niederschlags* (b).

a. Das *Filtrat* wird mit Salzsäure schwach übersättigt, mit Ammoniak ausgefällt und ohne Filtration mit Chloroform ausgeschüttelt. Werden dann die Chloroform-Auszüge mit Essigsäure sauer gemacht, durch Destillation von Chloroform befreit und die rückständige Flüssigkeit genau mit Ammoniak gesättigt, so scheidet sich das *Lanthopin* noch unrein in Gestalt eines röthlichen, harzigen und bald krystallinisch werdenden Niederschlags ab, dessen weitere Reinigung nachher vorkommt.

Die von diesem Lanthopin nach 24 Stunden abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann das Meconidin, Codamin, Laudanin und noch eine Base x. Sie wird genau mit so viel Kalilauge versetzt, um gerade die Essigsäure darin zu binden und davon das Ammoniak frei zu machen, ohne dass dann noch freies Kali verbleibt. Gewöhnlich ist die Flüssigkeit dann durch Codein trübe, von dem sich auch ein anderer Theil darin aufgelöst befindet. Durch 3maliges Ausschütteln mit Aether entfernt man jenes und dieses Codein vollständig daraus. Nun setzt man Salmiak zu, der die übrigen Basen frei macht, so dass sie nun beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergehen. Lässt man dann die vermischten klaren Aetherauszüge in einem hohen und engen Glascylinder langsam freiwillig verdunsten, so scheidet sich daraus zuerst das *Laudanin* in Krystallen ab, während die 3 übrigen Basen beim weiteren Verdunsten in Gestalt einer amorphen Masse zurückbleiben. Wird aber die diese Masse liefernde Mutterlauge von dem Laudanin erst wieder mit Aether verdünnt, dann mit einer Lösung von Natronbicarbonat gewaschen und nun freiwillig verdunsten gelassen, so setzt sich zuerst wieder das *Codamin* in Krystallen ab. Wenn hierauf diese Krystalle sich nicht mehr vermehren, so versetzt man die davon abgeschiedene Mutterlauge bis zur Sättigung mit Essigsäure und sättigt die Flüssigkeit mit Chlornatrium, wobei sich salzsaures Meconidin als harzige Masse ausscheidet, welche man sammelt, in Wasser unter Zusatz von Essigsäure auflöst und wieder mit Kochsalz abscheidet. Nachdem diese Lösung und Wiederausfällung dann noch ein Paar mal wiederholt worden ist, löst man das salzsaure Meconidin in Wasser, setzt eine Lösung von Natronbicarbonat im Ueberschuss hinzu und schüttelt wiederholt mit Aether aus, welcher dann das freie *Meconidin* beim Verdunsten zurücklässt.

In den Mutterlaugen von dem salzsauren Meconidin ist endlich die vorhin mit x bezeichnete Opiumbase enthalten, welche Hesse noch nicht in einer zur genaueren Untersuchung hinreichenden Menge gewinnen konnte. Dagegen erzielte Hesse aus den oben mit

b bezeichneten *Niederschlage* noch das schon von Thiboumery entdeckte *Thebain* und das von Merck aufgefundene *Papaverin* auf folgende Weise:

Man löst den Niederschlag in verdünnter Essigsäure, filtrirt die Lösung zur Entfärbung durch Thierkohle, trägt in das Filtrat pulverirte Weinsäure, rührt oder schüttelt gut durch und stellt ruhig; es scheidet sich dann bald zweifach-weinsaures Thebain in Krystallen aus, die man nach 24 Stunden abfiltrirt, zwischen Löschpapier presst, durch Umkrystallisiren mit heissem Wasser noch weiter reinigt, nun auflöst, die Lösung mit Ammoniakliquor versetzt, und das dadurch gefällte reine *Thebain* mit Alkohol krystallisirt.

Aus der von dem zweifach-weinsauren Thebain abfiltrirten Flüssigkeit erhält man dann das reine *Papaverin* dadurch, dass man sie mit Ammoniakliquor versetzt und den harzigen Niederschlag mit kleinen Mengen Alkohol behandelt, bis er ganz krystallinisch geworden ist. Der Alkohol zieht dabei eine amorphe Base aus, welche noch nicht weiter berücksichtigt worden ist. Das krystallinisch gewordene Papaverin wird in überschüssiger Oxalsäure gelöst, die Lösung ruhig gestellt, das sich dann langsam absetzende oxalsaure Salz so oft wiederholt mit siedendem Wasser umkrystallisirt, bis es sich als trocknes Salz in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auflöst. Dann wird das Salz gelöst, das Papaverin daraus mit Ammoniak gefällt und mit Alkohol regelmässig krystallisirt.

Aus einem Opium, welches 8,3 Proc. Morphin enthielt, konnte Hesse nur 0,0058 Proc. Lanthopin, 0,0052 Proc. Laudanin und 0,0033 Proc. Codamin erzielen. Die neuen Basen scheinen für das Opium wohl keine erhebliehe medicinische, aber dagegen eine interessante wissenschaftliche Bedeutung zu haben. Die von den übrigen Basen erhaltenen Mengen hat Hesse nicht angegeben. Jetzt lasse ich die Eigenschaften folgen, welche Hesse von allen diesen Basen erforscht und angegeben hat. Das

1. *Meconidin* wird bei der oben angegebenen Bereitung in Gestalt einer bräunlichgelben, durchsichtigen und amorphen Masse erhalten, die beim Berühren in unzählige kleine Blättchen zerspringt und beim Zerreiben ein gelbliches Pulver gibt. Es schmilzt bei +58°, sublimirt nicht und verbrennt beim stärkeren Erhitzen ganz vollständig. Von Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Aceton wird es sehr leicht aufgelöst, seine Lösungen reagiren alkalisch. Es neutralisirt Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, schmeckt für sich nicht, aber in den Lösungen seiner Salze äusserst bitter. Die Lösung des essigsauren Meconidins wird durch Kalilauge weiss und flockig gefällt, im Ueberschuss zugesetzt wieder aufgelöst und aus einer solchen alkalischen Flüssigkeit kann man das Meconidin weder durch Aether und Chloroform noch durch andere Extractionsmittel in erheblicher Menge ausgeschüttelt erhalten, wohl aber wenn man darin die Base durch zugesetzten Salmiak frei macht. Setzt man zu der Lösung in überschüssiger

Kalilauge vorsichtig eine Säure, so wird das Meconidin zuerst abgeschieden und dann in mehr von derselben wieder aufgelöst. Ammoniak fällt das Meconidin und löst es erst im grossen Ueberschuss zugesetzt wieder auf, und aus dieser Lösung kann man das Meconidin durch Aether und Chloroform ausschütteln. Kalk fällt ebenfalls das Meconidin und setzt man ihn im Ueberschuss zu, so kann man es mit Aether ausziehen. Die zweifach-kohlensauren Salze von Kali und Natron fällen das Meconidin, aber erst nach einem grossen Ueberschuss ist dasselbe durch Aether ausziehbar.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Meconidin mit olivengrüner und concentrirte Salpetersäure mit orangenrother Farbe auf. Auch in Berührung mit verdünnten starken Säuren zersetzt sich das Meconidin leicht und besonders beim Erwärmen. Löst man es z. B. in verdünnter Schwefelsäure, so zeigt sich die farblose Lösung schon nach einigen Minuten rosa und nach wenigen Stunden schon purpurroth, und beim Erwärmen erfolgen diese Färbungen sogleich. In Lösungen mit schwachen Säuren ist es beständiger und kann z. B. eine Lösung in Essigsäure wochenlang farblos bleiben, wiewohl sie sich beim Erhitzen ebenfalls färbt. Diese Färbung ist durch einen Ueberschuss an Säure bedingt, wie gering derselbe auch seyn mag. In den purpurroth gefärbten Lösungen bringt Ammoniak einen schmutzig weissen, sehr veränderlichen Niederschlag hervor. Aus der neutralisirten Flüssigkeit nimmt Thierkohle das veränderte Meconidin so vollständig weg, dass die Flüssigkeit dann keine Base mehr enthält.

In dieser leichten Zersetzbarkeit hat das Meconidin einige Aehnlichkeit mit dem Rhoeadin (Jahresb. für 1869 S. 108), aber es unterscheidet sich davon schon dadurch, dass das Rhoeadin durch Kalilauge permanent gefällt wird, und dass Hesse das Meconidin nach der Formel $C^{42}H^{46}NO^{8}$, das Rhoeadin dagegen $= C^{42}H^{42}NO^{12}$ zusammengesetzt gefunden hat.

Aus einer Lösung des essigsauren Meconidins scheidet Chlornatrium *salzsaures Meconidin* $= C^{42}H^{46}NO^{8} + HCl$ und Jodkalium *jodwasserstoffsaures Meconidin* $= C^{42}H^{46}NO^{8} + HJ$ ab, beide in Gestalt von farblosen, amorphen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Massen. Die Lösung des salzsauren Meconidins gibt mit *Goldchlorid* einen schmutzig gelben, mit *Quecksilberchlorid* einen weissen amorphen und unter dem Einfluss von Salzsäure sich bald rosa färbenden, und mit *Platinchlorid* einen gelben, amorphen und sich auch bald röthlich färbenden Niederschlag, wovon der letztere der Formel $(C^{42}H^{46}NO^{8} + HCl) + PtCl^{2}$ entspricht. — Das

2. *Laudanin* scheidet sich bei seiner obigen Gewinnung aus dem Aether schon krystallinisch ab und wird dann völlig rein, wenn man es mit Aether abspült und mit verdünntem heissen Alkohol krystallisirt.

Es bildet dann farblose, kleine, bis zu 2 Millimeter lange, sechsseitige und sternförmig gruppirte Prismen, löst sich leicht in Chloroform, Benzin und siedendem Alkohol, aber schwer in kaltem Alkohol und noch schwerer in Aether, von welchem letzteren

es 540 Theile zur Lösung bedarf, wiewohl es sich im frisch gefällten Zustande um vieles leichter darin löst (wie solches häufig auch bei anderen Körpern der Fall ist), worauf die Lösung beim Stehen das aufgelöste Mehr in Krystallen bald wieder absetzt.

Aus den Lösungen der Salze wird das Laudanin durch Kali und Ammoniak in weissen amorphen Flocken gefällt, die sich im Ueberschuss wieder auflösen, und aus der Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak, aber nicht aus der mit überschüssigem Kali, kann man das Laudanin leicht mit Chloroform ausziehen. Das Laudanin ist geschmacklos, aber in Verbindung mit Säuren ziemlich bitter schmeckend. Es schmilzt bei +165° und erstarrt dann krystallinisch, sublimirt nicht und zieht sich bei höherer Temperatur in Gestalt von öligen Streifen an den Wänden der Röhre hinauf. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure mit orangerother und in concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe auf, färbt sich durch Eisenchlorid smaragdgrün und löst sich dann mit derselben Farbe langsam darin auf.

Das Laudanin enthält kein Krystallwasser und wurde nach der Formel $C^{40}H^{50}NO^{6}$ zusammengesetzt gefunden.

Das Laudanin reagirt alkalisch, sättigt Säuren vollständig und bildet damit meist gut krystallisirende Salze.

Salzsaures Laudanin bildet zarte, farblose Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber schwer in Kochsalzlösung lösen.

Salzsaures Laudanin-Platinchlorid = $C^{40}H^{50}NO^{6} + HCl + PtCl^{2} + 2HO$ ist der gelbe amorphe Niederschlag, welchen Platinchlorid in der kalten wässerigen Lösung des salzsauren Laudanins hervorbringt und welcher sich in Wasser namentlich beim Erhitzen erheblich auflöst.

Salzsaures Laudanin-Quecksilberchlorid ist der weisse Niederschlag, welchen Quecksilberchlorid in der Lösung des salzsauren Laudanins bildet, welcher sich in siedendem Wasser löst und dann beim Erkalten in kugeligen Krystallaggregaten wieder absetzt.

Jodwasserstoffsaures Laudanin bildet weisse und perlschnurartig an einander gereihte Krystallaggregate, und löst sich in siedendem Wasser leicht auf.

Jodwasserstoffsaures Laudanin-Quecksilberjodid ist ein weisser amorpher Niederschlag, der in siedendem Wasser schmilzt, sich dann auflöst und beim Erkalten in Krystallen wieder absetzt. Alkohol löst das Doppelsalz leicht auf.

Rhodanwasserstoffsaures Laudanin bildet weisse in siedendem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystallwarzen.

Schwefelsaures Laudanin kann in hübschen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten werden, die sich in Wasser leichter als das salzsaure Laudanin lösen.

Oxalsaures Laudanin krystallisirt in farblosen, zarten und concentrisch gruppirten und in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslichen Nadeln. — Das

3. *Codamin* enthält so, wie man es bei der oben angeführten Gewinnung bekommt, immer noch etwas Meconidin anhängend;

und zur Abscheidung desselben löst man es in verdünnter Schwefelsäure, digerirt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Ammoniakliquor, zieht das dadurch freigemachte Codamin durch Schütteln mit Aether aus und lässt es aus demselben wiederholt krystallisiren.

Das Codamin bildet dann grosse farblose, sechsseitige Prismen, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen und daraus leicht und schön wieder anschiessen. Besonders leicht wird es von Chloroform und Benzin aufgelöst, so wie es sich auch in Wasser erheblich auflöst. Alle diese Lösungen reagiren alkalisch. Es schmilzt bei +121°, erstarrt darauf beim Erkalten zu einer amorphen und spröden Masse, und in höherer Temperatur liefert es ein aus hübschen Krystallen bestehendes Sublimat. Concentrirte Salpetersäure bildet damit eine dunkelgrüne bald heller werdende, dagegen concentrirte Schwefelsäure eine dem Kupfervitriol gleiche blaue, beim Erhitzen sich grün und schliesslich dunkel violett färbende Lösung, und die Farbenreactionen mit diesen beiden Säuren sind für Codamin höchst characteristisch. Die beiden Säuren im verdünnten Zustande bringen die Reactionen nicht hervor, aber beim Kochen verwandeln sie das Codamin in eine amorphe Modification. Das Codamin ist geschmacklos, in den Lösungen seiner Salze aber sehr bitter schmeckend.

Das Codamin ist eine starke Base und nach der Formel $C^{38}H^{46}NO^{6}$ zusammengesetzt. Es neutralisirt die Säuren, scheint aber nur amorphe Salze zu bilden. In den Lösungen dieser Salze erzeugen Kalilauge und Ammoniakliquor einen weissen und flockigen Niederschlag, der bald zu einer harzigen Masse zusammensintert, und der sich im Uebermaass der Fällungsmittel wieder auflöst. Natronbicarbonat gibt ebenfalls einen weissen und zusammensinternden Niederschlag.

Das *salzsaure Codamin* = $C^{38}H^{46}NO^{6}+HCl$ gibt mit Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag = $C^{38}H^{46}NO^{6}+HCl+PtCl^{2}$. — Das

4. *Lanthopin* neutralisirt Essigsäure nicht und konnte daher in der oben angeführten Art zuerst vorabgefällt erhalten werden. Von einem dann noch anhängenden rothen Harz kann es leicht durch Aufkochen mit Alkohol befreit werden, wobei es als ein weisses Krystallpulver zurückbleibt. Man löst dasselbe nun in verdünnter Salzsäure, behandelt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und fügt Kochsalz hinzu, welches salzsaures Lanthopin in zarten farblosen Prismen abscheidet, die man sammelt, in Wasser löst und mit Ammoniakliquor ausfällt. Das nun gefällte reine Lanthopin kann dann mit Chloroform leicht krystallisirt werden.

In der Regel erscheint das Lanthopin dabei als ein weisses aus mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver, aber, wenn man salzsaures Lanthopin in Wasser löst, die Lösung siedend heiss mit 1/3 ihres Volums Ammoniakliquor versetzt und erkalten lässt, in bis 1 Centimeter langen, federfahnenartig an einander gelagerten Prismen. Von Alkohol wird es kaum aufgelöst, und das Wenige,

was sich in siedendem Alkohol davon auflöst, scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder daraus ab. Ebenso ist es in Aether und Benzin schwer, dagegen ziemlich leicht in Chloroform löslich. Es ist geschmacklos, macht geröthetes Lackmuspapier nicht blau, löst sich in Essigsäure sehr schwer und nur bei einem so grossen Ueberschuss auf, dass Ammoniak schon alles Lanthopin ausfällt, ehe die Essigsäure dadurch gesättigt worden ist. Es sättigt auch Salzsäure nicht vollständig. Aus den Lösungen seiner Salze wird das Lanthopin durch Kalilauge und Kalkmilch gefällt und im Ueberschuss davon wieder aufgelöst zu Flüssigkeiten, woraus Salmiak das Lanthopin wieder abscheidet, aber mit Chloroform kann man es nur aus der Kalklösung schüttelnd ausziehen, und aus der Kalilösung nur dann, wenn man noch Salmiak zufügt. Mit Eisenchlorid gibt das Lanthopin keine blaue Lösung. Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Lanthopin in ein dunkelrothes Harz, welches sich dann langsam mit orangerother Farbe auflöst, und concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach violetter Farbe auf, die beim Erhitzen in Dunkelbraun übergeht. Beim Erhitzen verändert das Lanthopin seine Farbe erst bei +190°, indem es dann braun wird und allmälig ganz zersetzt wird. Bei +200° kann man ein Schmelzen bemerken, und die zurückbleibende Kohle ist schwer verbrennlich.

Das Lanthopin fand Hesse nach der Formel $C^{46}H^{50}NO^{8}$ zusammengesetzt, und einige der Salze desselben sind gut krystallisirbar. Im Uebrigen besitzen die Salze davon im Allgemeinen die Eigenschaft, bei der Erzeugung gallertförmig aufzutreten.

Salzsaures Lanthopin $= C^{46}H^{50}NO^{8} + HCl + 12HO$ erzeugt sich beim Auflösen des Lanthopins in etwas überschüssiger verdünnter Salzsäure als eine aus äusserst dünnen Nadeln bestehende gallertartige Masse, die beim Trocknen sehr und zu einer bitter schmeckenden, schliesslich hornartigen Masse zusammenschrumpft, welche in Wasser gallertartig aufquellt und sich dann endlich auflöst. Siedendes Wasser löst das Salz leicht und mit Abscheidung von etwas Lanthopin.

Salzsaures Lanthopin-Platinchlorid $= C^{46}H^{50}NO^{8} + HCl + PtCl^{2} + 2HO$ ist der citronengelbe, krystallinische, in Wasser, Alkohol und Salzsäure nicht lösliche Niederschlag, welchen Platinchlorid in der Lösung des salzsauren Lanthopins hervorbringt.

Jodwasserstoffsaures Lanthopin schlägt sich aus der Lösung des oxalsauren Lanthopins durch Jodkalium in Gestalt einer gallertartigen Masse nieder, die sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten als Gallert wieder abscheidet.

Jodwasserstoffsaures Lanthopin-Quecksilberjodid ist ein weisser amorpher Niederschlag, der in heissem Wasser schmilzt und sich dann endlich auflöst. Von Alkohol wird dieses Salz leicht aufgelöst.

Schwefelsaures Lanthopin bildet höchst dünne Nadeln, welche dem Narcein ähnlich aussehen. — Das in der oben mitgetheilten einfachen Art erhaltene

5. *Thebain* hat Hesse in vielen Beziehungen anders beschaffen befunden wie seine Vorgänger (Jahresb. für 1852 S. 62) und daher nach seinen Erfahrungen characterisirt:

Es krystallisirt in schönen, farblosen und der Benzoesäure ähnlich aussehenden Blättern, wenn es sich aus einer Lösung in heissem Alkohol beim Erkalten absetzt, aber aus starkem Alkohol auch in soliden Prismen. Es ist geschmacklos, und der ihm bisher beigelegte styptische Geschmack dürfte von fremden Beimischungen abhängig gewesen seyn. Es schmilzt bei +193°, krystallisirt dann beim Erkalten und ist nicht sublimirbar. Aus der Lösung seiner Salze wird es durch Kalilauge, Ammoniakliquor und Kalk in weissen, amorphen, aber bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt, die von überschüssigem Ammoniak und Kalk etwas gelöst werden. Natronbicarbonat bildet in den Lösungen der Salze des Thebains einen weissen aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag.

Das Thebain löst sich leicht in Alkohol, Benzin und Chloroform, ist aber fast unlöslich in kaltem Wasser, und bei +10° bedarf 1 Theil Thebain 140 Theile Aether zur Lösung.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen das Thebain sofort, die letztere löst es daher mit tief rother Farbe, und wird diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Ammoniakliquor versetzt, so geht ihre rothe Farbe der Reihe nach in Blau, Grün, Roth und Braun über. Mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich das Thebain in zwei neue Basen, welche nachher unter dem Namen *Thebenin* und *Thebaicin* besprochen werden sollen. Bei der Elementar-Analyse fand Hesse das Thebain nach der Formel $C^{38}H^{42}NO^{6}$ zusammengesetzt, mithin eben so wie Anderson.

Das Thebain ist allerdings eine starke Base, reagirt alkalisch und neutralisirt Schwefelsäure, aber es zeigt sich auch gegen Säuren höchst veränderlich; lässt man z. B. die farblose Lösung des salzsauren Thebains in Wasser mit etwas Salzsäure versetzt nur 24 Stunden lang ruhig stehen, so hat sie ihre Farbe bereits in Gelb verwandelt und das Thebain sich darin ganz oder doch grösstentheils zersetzt. Während ferner Anderson angab, dass man die Salze des Thebains nicht krystallisirt erhalten könne, zeigt die folgende Uebersicht das Gegentheil.

Saures weinsaures Thebain $= C^{38}H^{42}NO^{6} + 2C^{4}H^{4}O^{5} + 4HO$ erzeugt sich beim Auflösen in überschüssiger Weinsäure und setzt sich dann in zarten weissen Prismen ab, die sich schwer in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser und in heissem Alkohol lösen. Von Wasser bei +20° bedarf das Salz 130 Theile zur Lösung. Die Lösungen reagiren sauer und schmecken bitter.

Neutrales weinsaures Thebain bildet sich, wenn man die Lösung des sauren Salzes mit Thebain sättigt, einen Ueberschuss desselben mit Aether ausschüttelt und die Flüssigkeit langsam verdunsten lässt. Es bleibt amorph zurück und lässt sich dann von den Glaswänden sehr leicht zu kleinen farblosen Plättchen ablö-

sen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, neutral reagiren und sich vortrefflich zur Bereitung anderer Thebainsalze eignen.

Unterschwefligsaures Thebain erzeugt sich durch doppelte Zersetzung gleicher Atome von neutralem weinsauren Thebain und unterschwefligsaurem Natron. Es bildet kleine weisse Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Jodwasserstoffsaures Thebain entsteht in gleicher Weise durch doppelte Zersetzung des neutralen weinsauren Thebains mit Jodkalium. Es bildet höchst zarte, farblose und in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung derselben in Wasser setzt, wenn man sie mit Jodkalium vermischt an die Luft stellt, schön violett gefärbte Prismen ab.

Neutrales oxalsaures Thebain $= C^{38}H^{42}NO^{6} + C^{2}O^{3} + 14HO$ bildet sich, wenn man die Lösung des Thebains in Alkohol mit Oxalsäure sättigt und verdunsten lässt. Es scheidet sich in weissen, kleinen, blumenkohlartig vereinigten Prismen ab, die sich bei $+10°$ in 9,7 Theilen Wasser und auch leicht in Alkohol lösen, aber in Aether unlöslich sind.

Saures oxalsaures Thebain $= C^{38}H^{42}NO^{6} + 2C^{2}O^{3} + 4HO$ wird in grossen farblosen Prismen erhalten, wenn man das Thebain in überschüssiger Oxalsäure löst, oder wenn man eine concentrirte Lösung des neutralen oxalsauren Thebains mit 1 Atom Oxalsäure versetzt und in beiden Fällen krystallisiren lässt. Bei $+20°$ bedarf es 44,5 Theile Wasser zur Lösung.

Meconsaures Thebain $= (C^{38}H^{42}NO^{6})^{2} + C^{14}H^{8}O^{14} + 12HO$ erzeugt sich, wenn man eine heisse Lösung der Meconsäure in Wasser mit Thebain versetzt, bis sich eine neue Portion nicht mehr auflöst sondern in eine ölige Masse verwandelt, und dann erkalten lässt, wobei sich das Salz dann in Krystallen absetzt. Zweckmässiger aber löst man 2 Atome Thebain in 1 Atom Meconsäure in heissem Alkohol und krystallisirt das sich beim Erkalten absetzende Salz mit wenig heissem Alkohol um. Es bildet farblose, sternförmig gruppirte Prismen, die sich wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und auch ziemlich leicht in heissem Wasser lösen. Bei $+20°$ bedarf 1 Theil Salz 304 Theile Wasser zur Lösung, die neutral reagirt.

Chromsaures Thebain krystallisirt in kleinen gelben Prismen, die sich leicht zersetzen und daher schwer rein zu erhalten sind.

Salzsaures Thebain $= C^{38}H^{42}NO^{6} + HCl + 2HO$ entsteht, wenn man Thebain mit heissem Wasser übergiesst, nun verdünnte Salzsäure zufügt, bis es sich fast ganz aufgelöst hat, und die Lösung dann gelinde verdunsten lässt. Man erhält dabei das Salz in grossen rhombischen Säulen, welche stets gelb gefärbt sind und auch durch Umkrystallisiren nicht farblos werden, dagegen in farblosen Krystallen, wenn man das Thebain in Alkohol löst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt und verdunsten lässt. Das Salz löst sich bei $+10°$ in 15,8 Theilen Wasser, die Lösung reagirt neutral, färbt sich langsam und beim Erhitzen rascher gelb, und scheidet durch Weinsäure saures weinsaures Thebain gallertartig ab.

Salzsaures Thebain-Platinchlorid = $C^{38}H^{42}NO^{6}+HCl+PtCl^{2}+4HO$ ist ein gelber amorpher Niederschlag, der sich bald in schöne orangefarbige Prismen umsetzt, wenn man die heisse Lösung des salzsauren Thebains mit Platinchlorid vermischt.

Das Thebain kann sehr leicht in zwei isomerische Modificationen nach einander verwandelt werden:

Versetzt man die Lösung des salzsauren Thebains in Wasser mit etwas Salzsäure und darauf mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich tief roth, dagegen blau, wenn man sie vorher einmal aufgekocht hat. Unterbricht man das Erhitzen sofort, gerade wenn Schwefelsäure die blaue Färbung hervorruft, so scheidie Flüssigkeit beim Erkalten glänzende Krystallblätter ab, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind, welche Hesse

a. *Thebenin* nennt, und welche wie das Thebain selbst nach der Formel $C^{38}H^{42}NO^{6}$ zusammengesetzt, also damit isomerisch ist. Das salzsaure Salz erzeugt sich am sichersten, wenn man z. B. 10 Grammen Thebain in 200 Grammen Salzsäure von 1,04 spec. Gewicht auflöst, die Lösung bis zum Kochen erhitzt und sofort, wenn die ersten Dampfblasen auf ihrer Oberfläche erscheinen, vom Feuer nimmt und ihr ein gleiches Volum kaltes Wasser zur raschen Abkühlung zufliessen lässt. (Setzt man das Erhitzen länger fort, so erzeugt sich die nachher folgende und Thebaicin genannte Modification.) Nach Verlauf von 2 Tagen hat sich dann das salzsaure Thebenin in Krystallen abgeschieden, die man nur noch einige Male mit siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure umzukrystallisiren braucht, wenn man sie rein weiss erhalten will. Aus der Lösung dieses Salzes in Wasser schlägt neutrales schwefligsaures Natron das reine Thebenin in weissen Flocken nieder, die man abfiltrirt und trocknet.

Das reine Thebenin ist völlig amorph, löst sich weder in Aether und Benzin noch in Ammoniakliquor, schwer in siedendem Alkohol, aber leicht in Kalilauge, aus welcher es durch Säuren und Salmiak wieder abgeschieden werden kann. Die Lösung in Kalilauge färbt sich an der Luft sehr bald dunkelbraun und dann enthält sie eine humusartige, anscheinend basische Substanz. Ueberhaupt absorbirt das Thebenin rasch Sauerstoff, namentlich in Berührung mit basischen Oxyden, und daher kann man es aus seinen Salzen durch Ammoniak, Natron, Baryt und selbst kohlensaurem bei Luftzutritt nicht farblos ausgefällt erhalten, dagegen wohl mit schwefligsaurem Natron. In Verbindung mit Säuren ist das Thebenin etwas beständiger, nur darf man es damit nicht erhitzen, weil es sonst in Thebaicin verwandelt wird. Es neutralisirt Salzsäure und Schwefelsäure.

Höchst characteristisch für das Thebenin ist die prachtvoll blaue Farbe, die es selbst und seine Salze mit concentrirter Schwefelsäure annehmen; durch Wasser wird die blaue Farbe beseitigt, aber concentrirte Schwefelsäure regenerirt sie wieder. — Das Thebenin ist offenbar die Base, welche T. & H. Smith (Jahresb. für 1865 S. 61) schon bemerkt haben.

Salzsaures Thebenin = $C^{38}H^{42}NO^{6}+HCl+6HO$, wie es nach der obigen Angabe erhalten wird, bildet grosse, farblose und bitter schmeckende Blätter, die sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, aber erst in 100 Theilen kaltem Wasser lösen. Concentrirte Salpetersäure löst das Salz unter Entwickelung von rothen Dämpfen mit orangerother Farbe auf, und die Lösung gibt mit Wasser einen gelben flockigen Niederschlag, der sich nicht in Aether, aber leicht und mit schwarzer Farbe in Ammoniak auflöst. Das Salz scheint nicht giftig zu seyn, während man salzsaures Thebain den stärksten Giften beizählt (Jahresb. für 1864 S. 293).

Salzsaures Thebenin-Platinchlorid ist ein amorpher bräunlichgelber Niederschlag, wenn man salzsaures Thebenin mit Platinchlorid versetzt. Derselbe färbt sich in der Flüssigkeit bald dunkler und schliesslich grünlich braun.

Salzsaures Thebenin-Quecksilberchlorid = $C^{38}H^{42}NO^{6}+HCl+HgCl+2HO$ scheidet sich, wenn man die Lösung des salzsauren Thebenins mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, in langen farblosen Prismen ab, die meist fächerartig an einander gelagert sind, so dass sie fast wie Blätter aussehen. Beim raschen Erhitzen gibt es das Krystallwasser so stürmisch ab, dass damit viel von dem Salz umhergeschleudert wird.

Rhodanwasserstoffsaures Thebenin schlägt sich aus einer Lösung des salzsauren Thebenins durch Rhodankalium als ein weisses glänzendes und schwer in kaltem Wasser lösliches Krystallpulver nieder.

Schwefelsaures Thebenin = $C^{38}H^{42}NO^{6}+SO^{3}+6HO$ kann nur rein erhalten werden, wenn man die Lösung des salzsauren Thebenins in Wasser mit etwas Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Salz als ein weisses aus Prismen bestehendes Krystallpulver abscheidet. Aus einer erwärmten Lösung tritt das Salz dagegen in meist gelbgefärbten runden Blättern auf. Es ist unlöslich in kaltem und nur wenig in heissem Wasser löslich. Das von Anderson dargestellte Salz konnte nach Hesse nicht rein seyn.

Oxalsaures Thebenin = $C^{38}H^{42}NO^{6}+2C^{2}O^{3}+4HO$ scheidet sich ab, wenn man die heisse Lösung des salzsauren Thebenins mit Oxalsäure versetzt und erkalten lässt, krystallinisch wenn die Lösung concentrirt war, und in grossen farblosen und atlasglänzenden Krystallblättern, wenn sie verdünnt war. Es löst sich in siedendem Wasser, die Lösung reagirt sauer und setzt das Salz beim Erkalten in sternförmig gruppirten Prismen ab. Von Alkohol wird es gar nicht aufgelöst.

Wird dieses Thebenin oder auch das natürliche Thebain in Salzsäure gelöst und die Lösung auch nur wenige Minuten lang gekocht, so hat sich das letztere nicht allein in Thebenin, sondern gleich wie auch dieses direct in das salzsaure Salz einer zweiten isomerischen Base, nämlich des

b. *Thebaicins* verwandelt, indem sich daneben durchaus nichts anderes erzeugt hat. Eine Analyse hat Hesse jedoch nicht damit

angestellt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich das Thebaicin dann durch Ammoniak in Gestalt einer gelben amorphen Masse ab.

Dieses Thebaicin ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzin und Ammoniakliquor, und schwer löslich in heissem Alkohol, woraus es sich beim Erkalten wieder amorph abscheidet. Kalilauge löst dasselbe leicht auf, die Lösung absorbirt rasch Sauerstoff und wird braun. Ueberhaupt ist das Thebaicin sehr empfindlich gegen Sauerstoff. Mit concentrirter Salpetersäure gibt das Thebaicin eine dunkelrothe und mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Lösung.

Schwefelsaures Thebaicin ist amorph und harzartig, und wird aus seiner Lösung in Wasser durch Schwefelsäure gefällt.

Salzsaures Thebaicin ist ebenfalls amorph und harzartig. Aus seiner Lösung in Wasser wird es durch Salzsäure und auch durch Chlornatrium gefällt.

Salzsaures Thebaicin-Quecksilberchlorid ist ein weisser, amorpher und flockiger Niederschlag.

6. *Papaverin*. Diese von Merck entdeckte und nachher von Anderson (Jahresb. für 1850 S. 41 und für 1855 S. 55) weiter erforschte Opiumbase ist von Hesse wiederum chemisch studirt und in einzelnen Beziehungen anders beschaffen gefunden. So bekam Hesse bei ihrer Elementar-Analyse andere Zahlenwerthe, welche der Formel $C^{42}H^{42}NO^{8}$ entsprechen, während Merck und Anderson mit der Formel $C^{40}H^{42}NO^{8}$ übereinstimmende Zahlen erhielten, also wohl ein unreines Papaverin analysirten.

Nach der oben angeführten Darstellungsweise erhält man das Papaverin in zarten, farblosen und geschmacklosen Prismen, welche auf geröthetes Lackmuspapier keine Wirkung ausüben. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und in Aceton, schwer in kaltem Alkohol. Von Aether bedarf es 258 Theile von 10° zur Lösung. Benzin löst es leicht, besonders in der Wärme, und es schiesst daraus in Prismen an. Es schmilzt bei +147° zu einer farblosen Masse, die sehr langsam krystallinisch erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen wird es röthlich und dann zerstört.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Papaverin ohne Färbung, in der Wärme dagegen mit schwach violetter Farbe aufgelöst. Wird die Lösung erhitzt, so färbt sie sich eben so dunkelviolett wie die von Codamin und Laudanin. War das Papaverin nicht, wie oben angegeben, mittelst Oxalsäure gereinigt worden, so kann es sich schon in kalter concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelblauer Farbe auflösen.

Das Papaverin löst sich in Essigsäure auf, neutralisirt dieselbe aber nicht, und in der Lösung bewirken Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sogleich Trübungen und nachher Niederschläge, welche die Salze des Papaverins mit der zugesetzten Säure betreffen. Aus der Lösung in Essigsäure scheiden auch Chlornatrium und Chlorcalcium salzsaures, und salpetersaures Natron salpetersaures Papaverin ab. Kalilauge und Ammoniakliquor erzeugen in der essigsauren Lösung harzige, im Ueberschuss unlösliche und

bald krystallinisch werdende Fällungen. Von dem reinen Papaverin hat Hesse nun folgende Salze dargestellt und beschrieben:

Salzsaures Papaverin $= C^{42}H^{42}NO^{8} + HCl$ entsteht, wenn man das Papaverin in heissem Alkohol löst, die Lösung mit Salzsäure sättigt und gelinde verdunsten lässt. Es bildet dann grosse wasserfreie Prismen, die sich bei +18° in 37,3 Theilen Wasser lösen und damit eine sauer reagirende Flüssigkeit bilden.

Salzsaures Papaverin-Platinchlorid $= C^{42}H^{42}NO^{8} + HCl + PtCl^{2} + 2HO$ betrifft den dunkelgelben, aus hübschen Prismen bestehenden und nach dem Trocknen seideglänzenden Niederschlag, welchen Platinchlorid in einer heissen Lösung des salzsauren Papaverins in Wasser erzeugt.

Salzsaures Papaverin-Quecksilberchlorid $= C^{42}H^{42}NO^{8} + HCl + HgCl$ wird in derselben Art wie das vorgehende Doppelsalz mit Quecksilberchlorid bereitet und krystallisirt in farblosen rhombischen Blättchen.

Jodwasserstoffsaures Papaverin-Quecksilberjodid scheidet sich, wenn man eine warme Lösung des Papaverins in Essigsäure mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Jodkalium versetzt, in farblosen blättrigen Krystallen ab, die sich in heissem Alkohol lösen und beim Erkalten in gleicher Form wieder abscheiden. Das einfache jodwasserstoffsaure Salz ist schon von How dargestellt worden.

Rhodanwasserstoffsaures Papaverin wird durch Vermischen der mit etwas Essigsäure versetzten Lösung des salzsauren Papaverins mit Rhodankalium in schönen dünnen farblosen Prismen erhalten. Es löst sich wenig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser. Es eignet sich sehr zur Erzielung eines völlig reinen Papaverins.

Salpetersaures Papaverin scheidet sich in grossen Prismen ab, wenn man die Lösung des Papaverins in Essigsäure mit salpetersaurem Natron oder freier Salpetersäure vermischt. Aus einer concentrirten Lösung scheidet es sich leicht als eine harzige Masse ab, die erst nach längerer Zeit krystallisirt. — Ein Ueberschuss von freier Salpetersäure bei der Herstellung ist nur dann nachtheilig, wenn er zu gross gemacht wird.

Saures weinsaures Papaverin krystallisirt sehr schwer in zarten, farblosen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen. Wegen dieser Eigenschaften kann man das Papaverin durch Weinsäure leicht von Thebain scheiden.

Saures oxalsaures Papaverin $= C^{42}H^{42}NO^{8} + 2C^{2}O^{3} + 2HO$ setzt sich in weissen Prismen ab, wenn man Papaverin und Oxalsäure zu gleichen Atomen in heissem Wasser löst, die Lösung erkalten und weiter verdunsten lässt. Von kaltem Wasser und Alkohol wird es schwer aufgelöst, aber leicht bei der Siedhitze. Bei +10° bedarf 1 Theil des Salzes 388 Theile Wasser zur Lösung, welche sauer reagirt, bitter schmeckt, und woraus Oxalsäure alles aufgelöste Salz ausfällt. Da Narcotin mit Oxalsäure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz bildet, so kann man Papaverin und Narcotin leicht durch Oxalsäure von einander trennen.

Meconsaures Papaverin = $C^{42}H^{42}NO^8 + C^{14}H^8O^{14}$ erzeugt sich, wenn man Papaverin und Meconsäure zu gleichen Atomen in heissem Alkohol löst und die Lösung erkalten und dann weiter verdunsten lässt. Das Salz bildet kleine farblose Prismen, die sich schwer in Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser lösen. Aus den Krystallen scheidet Ammoniak das Papaverin ölförmig und amorph ab.

Durch diese schöne Untersuchung haben wir somit nicht allein eine genauere und sicherere Kenntniss von einigen eigenthümlichen Bestandtheilen des Opiums erhalten, sondern es haben dieselben wiederum auch einen Zuwachs von 4 neuen Körpern erhalten, während wir in der früheren Liste das Porphyroxin und das Rhoeadin (Jahresb. für 1869 S. 108) wieder zu streichen haben, so dass das Opium, abgesehen von seinen gewöhnlichen Bestandtheilen und von Derivaten (Thebenin, Thebaicin, Apomorphin, Chlorocodid, Dimethylnormalnarcotin etc., Cotarnin, Methylmeconin etc.) sich nunmehro schon als die bewunderungswürdige und vielleicht noch nicht erschöpfte Fundgrube der folgenden 18 natürlichen eigenthümlichen Bestandtheile kundgegeben hat:

Morphin	=	$C^{34}H^{38}NO^6$	Papaverin	=	$C^{42}H^{42}NO^8$
Codein	=	$C^{36}H^{42}NO^6$	Meconidin	=	$C^{42}H^{46}NO^8$
Codamin	=	$C^{38}H^{46}NO^6$	Lanthopin	=	$C^{46}H^{50}NO^8$
Laudanin	=	$C^{40}H^{50}NO^6$	Cryptopin	=	$C^{46}H^{50}NO^{10}$
Thebain	=	$C^{38}H^{42}NO^6$	Pseudomorphin	=	$C^{34}H^{38}NO^8$
Narcotin	=	$C^{44}H^{46}NO^{14}$	Metamorphin	=	?
Narcein	=	$C^{46}H^{58}NO^{18}$	Meconsäure	=	$C^{14}H^8O^{14}$
Opianin	=	$C^{66}H^{72}N^2O^{20}$	Thebolacticsäure	=	$C^6H^{10}O^5$ (?)
Meconin	=	$C^{20}H^{20}O^8$	Opiumsäure, ölige	=	?

Selbstverständlich sind davon nur die 14 stickstoffhaltigen Körper mehr oder weniger starke wahre organische Basen.

In einer wissenschaftlichen, homologen oder sonst genetisch zusammenhängenden Reihe können alle die Basen noch nicht aufgestellt werden, inzwischen will es doch scheinen, dass sie mehreren solcher Reihen entsprechen. So stellt z. B. Hesse die 4 Basen *Morphin*, *Codein*, *Codamin* und *Laudanin* in einer Gruppe auf, worin sie der Reihe nach C^2H^4 mehr enthalten, ferner *Papaverin* und *Lanthopin* in eine zweite Gruppe, worin das letzte C^4H^8 mehr enthält als das erste. Er betrachtet ferner das *Cryptopin* als ein 2 Atome Sauerstoff mehr enthaltendes Oxydationsproduct vom *Lanthopin* und das *Rhoeadin* im Papaver Rhoeas (Jahresb. für 1869 S. 108) = $C^{42}H^{42}NO^{12}$ als ein 4 Atome Sauerstoff mehr enthaltendes Oxydationsproduct vom *Papaverin*, und wie die übrigen Basen in diesen oder noch anderen Gruppen unterzubringen sind, muss eine weitere Verfolgung lehren, und vielleicht liefert das Opium auch noch mal neue Glieder, wie z. B. ein zwischen Papaverin und Lanthopin fallendes Glied. — Endlich so bemerkt Hesse, dass er das

Cryptopin in Kalilauge völlig unlöslich befunden habe, wie auch die Entdecker T. & H. Smith (Jahresb. für 1867 S. 97)

richtig angeben, dass es aber in dem „Jahresberichte der Chemie für 1867 S. 525“ irrig als darin löslich bezeichnet wurde.

Thebolacticsäure (Thebomilchsäure). Diese kürzlich von F. & H. Smith (Jahresb. für 1865 S. 61) im Opium entdeckte und von denselben mit der gewöhnlichen durch Gährung entstehenden Milchsäure wegen ihrer gleichen Zusammensetzung wohl verglichene, aber nicht sicher davon unterschiedene Säure ist jetzt von Buchanan (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 182) in ein chemisches Verhör gezogen worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass sie mit der genannten Gährungs-Milchsäure völlig identisch ist, und halte ich es nicht für nöthig, die Beweise darüber hier vorzulegen.

Opium indicum. Ueber die Ausfuhr von Opium aus Indien und Einfuhr desselben in China in dem Zeitraume von 1860 bis 1870 theilt Simmonds (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 361) aus authentischen statistischen Quellen entnommene Nachweisungen mit, die sich an die im Jahresberichte für 1868 S. 108 für den Zeitraum von 1850 bis 1860 referirten unmittelbar anschliessen. Diesen Mittheilungen zufolge hat der Werth der in China eingeführten Opiums betragen im Jahr

1860	9,054394	Pf. Sterl.	1865	9,911804	Pf. Sterl.
1861	10,184713	„	1866	11,122746	„
1862	10,553912	„	1867	10,431703	„
1863	12,494128	„	1868	12,309915	„
1864	10,756093	„	1869	10,695654	„

Bei einer Vergleichung dieser mit der früheren Uebersicht scheint die Ausfuhr des Opiums aus Indien in den letzten 10 Jahren nicht mehr so wie in den vorhergehenden 10 Jahren zugenommen zu haben und, in Rücksicht auf die grossen Massen, mit nur geringen Schwankungen gleichsam stationär geworden zu seyn, während der Verbrauch des Opiums zum Rauchen in China nach dem Consul Mongan doch zugenommen hat und auch noch im Steigen begriffen ist; inzwischen klärt sich dieser Widerspruch leicht dadurch auf, dass die Production des Opiums in China selbst (Jahresb. für 1869 S. 104) einen immer bedeutenderen Aufschwung genommen hat, dass ferner auch Opium aus der Mongolei und Mandschurei, im Jahr 1867 sogar 4789 Kisten à 140 Pfund, auf den Chinesischen Markt kommt, und dass die immer grösseren Massen des selbst erzielten und von anderswoher gekommenen Opiums den Preis desselben auf den indischen Auctionen entsprechend herabgedrückt haben, in Folge dessen also in Indien für einerlei Summe auch eine verhältnissmässig grössere Menge von Opium geliefert werden musste, die Production desselben sich daselbst doch gehoben haben muss. Da Simmonds nicht die ausgeführte Quantität des Opiums im Gewichte oder Kisten angegeben hat, so kann man den Zuwachs nicht genauer abschätzen. Dagegen gibt derselbe noch an, dass dem indischen Gouvernement das

Opium-Monopol gegenwärtig eine reine Revenüe von alljährlich 8,200000 Pfund Sterlinge gewähre.

Hieran schliesst Simmonds noch eine Uebersicht der Quantitäten von Opium, welche in einzelnen Jahren von 1830 bis 1865 fast nur aus der Türkei in England eingeführt und welche davon hier wirklich verbraucht worden sind:

	Einfuhr		Verbrauch	
1830	209,076	Pfund	22,668	Pfund
1845	259,644	„	38,229	„
1850	126,318	„	42,324	„
1855	50,143	„	34,473	„
1860	210,867	„	112,795	„
1865	410,571	„	225,571	„

Man sieht also daraus, dass hier der Verbrauch wahrscheinlich in Folge des Missbrauchs (Jahresb. für 1868 S. 122) von Jahr zu Jahr immer mehr und namentlich in der letzten Zeit sehr zugenommen hat. — Die in England nicht verbrauchten überschüssigen Mengen des Opiums sind dann aus England wieder weiter nach Holland, Nordamerika, Neu Granada und Westindien versandt worden.

Opium americanum. Fast hätte man glauben sollen, dass in Nordamerika nur ganz falsches und unzulässiges Opium fabricirt werde, indem derartige Objecte hinter einander in den Jahresbb. für 1868 S. 109 und für 1869 S. 104 gebrandmarkt wurden und nun schon wieder von Plummer ein solches sogar auf die Droguen-Ausstellung zu Chicago im September 1869 gebracht und als *Illinois-Opium* bezeichnet worden war, welches nach Procter (Americ. Journ. of Pharmacy, 1870. 3 Ser. XVIII, 68) aus 2 Zoll dicken und breiten und 4—5 Zoll langen, dunkel grünlichbraunen, narkotisch riechenden Kuchen von weicher und gleichförmiger Substanz bestand, und welches augenscheinlich nur ein aus der gesammten Mohnpflanze bereitetes Extractum e succo war, worin Procter nach Mohr's Prüfungsmethode nur ½ Proc. Morphin finden konnte.

Nun aber characterisirt Procter (am angef. O. p. 124) auch mal ein vortreffliches Opium, welches von Robbins zu Hankok in der Provinz Vermont erzielt worden war, und welches er durch Rosengarten & Sons mitgetheilt erhalten hatte. Robbins hatte dieses Opium offenbar in ganz richtiger und rühmlicher Weise aus Mohnpflanzen bereitet, wozu der Samen aus dem Auslande bezogen und 1 Unze desselben mit 11 Dollars (!) bezahlt worden war. Die aus dieser 1 Unze Samen hervorgegangenen Pflanzen lieferten nur 11 Unzen Opium, nach Robbin's aber nur deswegen, weil man die Kapseln nur einmal angeritzt hatte.

Dieses Opium war im Ansehen, Geruch und Geschmack dem besten türkischen Opium ganz ähnlich, enthielt nur 5 Procent Wasser, war aber doch weich im Anfühlen, was Procter daraus zu erklären sucht, dass er darin fast 11 Procent Caoutchouc an-

traf; bei der Analyse fand Procter darin die folgenden Bestandtheile nach Procenten:

Morphin	15,75
Narkotin (noch unrein)	2,00
Mekonsäure	5,25
Caoutchouc, Fette und Harz	11,00
Unlöslichen Rückstand (mit Einschluss der Asche)	22,00
In Wasser lösliche Stoffe (Salze von Morphin und Narkotin, Gummi etc.)	38,50
Wasser	5,0

Procter bemerkt, dass er die übrigen eigenthümlichen Bestandtheile des Opiums, wie Codein, Narcein, Meconin etc., bei dieser Untersuchung nicht berücksichtigt habe.

Dem Gehalt an Morphin nach kann dieses Opium nur als ganz vortrefflich bezeichnet werden, so dass es wünschenswerth erscheint, davon in Nordamerika grössere Mengen zu erzeugen und sie in den Handel zu bringen. Eigenthümlich ist demselben der grosse Gehalt an Caoutchouc, der vielleicht das Opium zu einigen pharmaceutischen Verwendungen unfähig machen dürfte.

Opium australianum. Nach Nachrichten von Hood in Melbourne (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 272) ist die Cultur der Mohnpflanze für die Bereitung von Opium auch von den Farmern in Victoria, wie es scheint, ausgedehnter, lohnend und daher vielleicht dauernd in die Hand genommen. Derselbe hat 6 verschiedene Proben ihrer Producte geprüft und darin der Reihe nach 4,2 6,3 6,9 4,6 6,5 und 7,1 Procent Morphin gefunden, bedingt durch ungleichen Boden und verschiedene Bewirthschaftung desselben für die Mohnpflanze, so dass es später wohl gelingen dürfte, doch noch ein besseres und auch bei uns zulässiges Opium zu erzielen.

Hood will auch aus den zerkleinerten Mohnköpfen, welche zur Gewinnung des Opiums möglichst ausgenützt worden waren, noch eine bemerkenswerthe Menge von Morphin erhalten haben.

Opium germanicum. In Folge eigner practischer Ausübung ist Schwend (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 74 und 96) zu dem Resultat gekommen, dass die Nebenbenutzung der Mohnpflanze zur Erzielung von Opium auch in Deutschland für lohnend und beachtungswerth erklärt werden könne, und hat er daher alle Regeln vorgelegt, welche nach seinen Erfahrungen dabei, vom Aussäen an bis zu den beiden Producten Opium und Mohnsamen, der Reihe nach befolgt werden müssen, wenn diese Industrie lukrativ verlaufen und nicht wegen unbefriedigender Resultate wieder verlassen werden soll.

Der *Boden* für die Mohnpflanzen muss möglichst gut gedüngt und fortwährend rein erhalten werden, um dadurch für eine erfolgreiche Erzielung von Opium möglichst grosse Samenkapseln zu erzeugen.

Der *Mohnsame* vom sogenannten grauen Mohn mit lilafarbigen Blüthen und länglichen *geschlossen bleibenden* Samenkapseln ist allen anderen Varietäten vorzuziehen, weil er die grössten Kapseln entwickelt, die man an zwei Stellen, oben und unten, anritzen kann, daher am meisten Opium liefern, und auch später die Samenerndte einfacher und vollkommner machen.

Die *Aussaat* geschehe frühe, etwa Mitte März, weil die Mohnpflanze wenig empfindlich gegen Kälte ist und eine trockne Witterung ihrer Entwickelung dann noch nicht so hinderlich ist wie später. Man säe ferner den Mohn in Reihen, weil die Pflanzen dann zur Reinigung des Bodens und zum Anritzen der Kapseln etc. ohne Zerstörung besser zugänglich sind. Wie diese Reihensaat auszuführen, bedarf wohl keiner weiteren Erörterung. Auf 1 Morgen Land sind 2 Pfund Samen erforderlich. Die Vermischung desselben mit Sand ist nicht erforderlich, und will man sie dennoch anwenden, so müssen alle Sandkörner dieselbe Grösse haben wie der Mohnsame, indem man sie durch entsprechende Siebe erzielt.

Die *Pflege* der Aussaat besteht darin, dass, wenn nach derselben, namentlich wenn man später wie angegeben ausgesäet hat, trocknes Wetter eintritt, man schwache Gülle (aus Asche, Harn und Wasser hergestellt) in die Furchen zwischen die Reihen bringt, dass man ferner überflüssige Pflänzchen auszieht, und nach 2 bis 3 Wochen des Aufgehens die Pflanzen anhäufelt. Unter diesen Umständen wachsen die Mohnpflanzen rasch auf bis zu einer Höhe von 4 Fuss. Die erste Blüthe erscheint am Gipfel des Stengels und dauert nur 1 höchstens 2 Tage, aber aus einem Stengel können sich unter günstigen Umständen allmälig bis zu 40 Blüthen entwickeln, so bald jedoch 2 bis 4 Samenkapseln erschienen sind, entfernt man die später noch auftretenden Blüthenknospen durch Abbrechen vom Stengel, um jene 2 bis 4 Kapseln viel grösser zu erzielen.

Das *Anritzen* der Kapseln geschieht mit dem Scarificator (Jahresb. für 1868 S. 114) am besten etwa 3 Wochen nach der Entfaltung der Blüthe, wenn sie den meisten und kräftigsten Milchsaft enthalten, deutlich erkennbar durch folgende Verhältnisse: 10 bis 12 Tage nach dem Abfallen der Blumenblätter erscheint auf der Kapsel ein weisslicher Anflug, der etwa 10 Tage bleibt, darauf folgt ein Stadium, bei dem die der inneren Fachbildung entsprechenden äusseren Längen-Vertiefungen anfangen, sich an ihrer Basis gelblich zu färben und die Kapsel bereits blass grün geworden ist, und nun muss das Anritzen in der Weise geschehen, dass man die Kapsel mit der linken Hand, indem man 2 Finger unter und den Daumen oben auf die Krone bringt, fasst und festhält, während mit dem Scarificator in der rechten Hand zwei Kreis-Einschnitte, den einen unten und den anderen oben um die Kapsel herum gemacht werden.

Den aus den Einschnitten dann sogleich hervortretenden Milchsaft lässt man so lange daran verweilen, bis er dicklich geworden, nimmt ihn dann mit der Klinge eines kleinen Taschenmessers ab

und streicht ihn davon auf der scharfen Kante eines hängend bei sich tragenden Bleckgefässes in dasselbe ab. Die so erzielte weiche Opiummasse wird dann auf einem Porcellanteller ausgebreitet, zum Schutz gegen Staub etc. mit Papier überdeckt, an der Sonne oder einem sonst gelinde warmen Orte unter mehrmaligem Umwenden bis zur Pillenconsistenz weiter austrocknen gelassen und in einem Mörser zu einer gleichförmigen Masse verarbeitet, die nun das fertige Opium ist.

Die *Erndte des Samens* erfolgt darauf, wenn derselbe völlig reif geworden, in bekannter Art und, wenn man Mohn mit geschlossen bleibenden Kapseln wählte, leicht und ohne Verlust.

Auf diese Weise bekam Schwend von 1 Hectare Land (1 Morgen zu 100 Quadratruthen) etwa 10 Pfund Opium und 1500 Pfund Mohnsamen, wonach der Gewinn durch die leichte Neben-Erzielung eines Opiums, welches sicher allen Anforderungen reichlich entspricht, leicht zu berechnen ist.

Der „Herr Oeconom Eberhard Schwend in Bäumlesfeld, Oberamts Gaildorf in Württemberg" erbietet sich, sowohl den richtigen Mohnsamen und den Scarificator (zu 20 Kreuzer), als auch das Blechgefäss und den Gürtel dazu billigst zu liefern, wenn man sich diesserhalb nur an ihn wenden will.

Die hier von Schwend angegebene Ausbeute an Opium stimmt völlig mit der überein, welche Jobst (Jahresb. für 1869 S. 105) erhalten zu haben angibt.

Jobst (Buchn. N. Repert. XIX, 372) gibt ferner an, dass er in dem *Württembergischen Opium* von 1869 gleich nach der Erndte 15 Proc. Morphin gefunden habe, und dass dasselbe daher nach scharfem Austrocknen wohl 18 bis 20 Proc. davon enthalten werde (das hier „Württembergisches Opium" genannte Product ist wahrscheinlich das im Vorhergehenden angeführte Opium von Schwend, denn aus dem von ihm selbst, allerdings von einer anderen Mohnart, producirten Opium bekam er (Jahresb. für 1869 S. 105) nur 13 Proc. Morphin. Jobst bedauert es ferner, dass, nachdem sich das Württembergische Opium so ausgezeichnet erwiesen habe, die Witterungsverhältnisse im gegenwärtigen Jahre so ungünstig für die Mohnpflanze gewesen seyen, dass die Opium-Gewinnung für 1870 schlecht ausfallen werde (diese Mittheilung ist offenbar geschrieben, ehe ein specielles Urtheil darüber gegeben werden konnte).

Dagegen ersehen wir aus einer nachher erfolgten Nachricht von Jobst (Buchn. N. Repert. XIX, 494), dass wegen der ungünstigen Witterungsverhältnisse ein grosser Theil der Mohnfelder hat wieder ausgepflügt werden müssen und dass auch wegen noch anderer ungünstiger Zeitverhältnisse die Opium-Erndte in Württemberg im Laufe des Sommers 1870 leider nur eine sehr beschränkte hat werden und seyn können. Inzwischen war der Preis des türkischen Opiums so hoch gestiegen, dass das württembergische Opium mit über $11^1/_3$ Rthlr. pro Pfund hat bezahlt werden können, und dass in Folge dessen ein Arbeiter, welcher an einem

Tage etwa 3 Loth Opium zu sammeln vermag, doch den hohen Lohn von etwa 31½ Sgr. pro Tag gehabt hat. Das in diesem Jahr erzielte Opium war im Ansehen schöner und heller in der Farbe, und wies in dem frischen noch ziemlich feuchten Zustande einen Gehalt von 12 Proc. Morphin aus.

Ein solches selbst in einem ungünstigen Jahr erzieltes Resultat kann natürlich die Opiumproduction in deutschen Landen nur beleben und immer weiter verallgemeinern, wozu Jobst bereits ein reges Streben entwickelt hat und fortsetzen will.

Jandausch (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 177) hatte in seinem Garten bei Prag eine kleinere Menge von der blausamigen Varietät des Mohns angebaut, und als an den Pflanzen die Fruchtkapseln zur Gewinnung von Opium hinreichend entwickelt waren, wollte er selbst Kenntniss von der Beschaffenheit eines in deutschen Landen erzielten Opium nehmen, und daher bereitete er daraus nur 1 Loth in bekannter regelrechter Art, wiewohl er von den Pflanzen 16 Loth hätte gewinnen können. Sein Product hatte alle Eigenschaften eines vortrefflichen Opiums, und bei der Analyse erhielt er daraus 18 Procent Morphin in nur noch wenig gefärbten Krystallen, woraus er folgert, dass das Klima gerade keinen erheblichen Einfluss auf die Qualität ausübe, dass man also allerwärts in regelrechter Art ein gutes Opium erzielen könne.

Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin. Siersch (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 1—6 und 37—41) hat die verschiedenen älteren und neueren Methoden dazu besprochen und dann die in den vorhergehenden Jahresberichten bereits mitgetheilten Verfahrungsweisen von Schacht, Duflos, Hager, Jacobson und Schneider (die 3 letzten s. Jahresb. für 1868 S. 114—121) bei 2 Opiumproben Nr. 1 und 2 sorgfältig der Reihe nach angewandt, um die verschiedenen Leistungen derselben zur Vergleichung und Entscheidung, welchem Verfahren sowohl in Rücksicht auf Zeit und Umständlichkeit als auch auf Quantität und Beschaffenheit des dadurch erzielten Morphins der Vorzug eingeräumt werden müsse, genauer kennen zu lernen. Dabei bekam er von dem Morphin in Procenten aus dem

	nach Schacht:	Duflos:	Hager:	Jacobson:	Schneider:
Opium Nr. 1 =	14,03	13,68	13,30	14,12	17,59
Opium Nr. 2 =	10,07	10,37	9,40	9,96	13,73

Die Methoden der 4 ersteren Chemiker haben mithin so übereinstimmende Resultate ergeben, dass sie sämmtlich eine richtige Beurtheilung der Güte des Opiums gewähren, nur fand sie Siersch nicht gleich leicht und rasch ausführbar, so wie sie auch wohl ein reines und narkotinfreies, aber verschieden aussehendes Morphin liefern:

Das Verfahren von Schacht ist etwas zeitraubend und gibt ein nicht krystallisirtes Morphin.

Die Methode von Duflos erfordert noch mehr Zeit und liefert ein stärker gefärbtes Morphin.

Die Bestimmung nach Hager ist ebenfalls sehr umständlich, liefert ein gelblichweisses pulverförmiges Morphin und ist nicht bei allen Opiumsorten anwendbar.

Die Methode von Jacobson betrifft, wie in dem citirten Jahresberichte mitgetheilt worden, die Bestimmung von Hager mit darin angebrachten Verbesserungen, nach denen verändert sie von allen den erwähnten Methoden am leichtesten und in kürzester Zeit (höchstens 12 Stunden) ausführbar ist, bei Wiederholungen immer gleiche Resultate ergibt, sich für alle Opiumsorten eignet, und das Morphin in nur wenig gefärbten Krystallen liefert.

Vergleicht man endlich die angeführten Resultate nach Schneider's Verfahren, welches auch in die neue Oesterreichische Pharmacopoe aufgenommen worden ist, mit denen der 4 anderen Chemiker, so sollte man glauben, dass es wegen ungleich grösserer Ausbeute allen übrigen Methoden vorgezogen werden müsse; dieses Verfahren von Schneider ist übrigens nicht neu, sondern schon vor vielen Jahren (schon vor 1828) von Wittstock angegeben, aber später selbst für unbefriedigend erklärt worden, weil danach ein narkotinhaltiges Morphin erhalten werde. Die Oesterreichische Pharmacopoe hat das Verfahren von Wittstock dahin abgeändert, dass sie zur Ausfällung des Narkotins $^1/_3$ Kochsalz weniger vorschreibt, welche Abänderung von Schneider in seinem Commentar zu jener Pharmacopoe wieder verbessert worden ist; aber auch mit dieser wieder vergrösserten Menge von Kochsalz erhält man, wie jetzt Siersch gefunden hat, ein so narkotinhaltiges Morphin, dass dadurch die viel grössere Menge desselben, welche die obige Uebersicht ausweist, leicht erklärlich wird, und dass diese Prüfungsweise nicht in die Oesterr. Pharmacopoe hätte aufgenommen werden sollen.

In Folge seiner Resultate erklärt Siersch schliesslich das Verfahren von Hager-Jacobson für das beste.

Cruciferae. Cruciferen.

Sinapis nigra. Das sogenannte *myronsaure Kali* im schwarzen Senfsamen $=(\dot{K}\ddot{S}+\dot{H}\ddot{S})+(C^6H^{10}S+\mathrm{Cy}S)+C^{12}H^{24}O^{12}$ ist von Will (Chemisches Centralblatt 3 F. I, 598), der dasselbe bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 46) zuletzt so erfolgreich studirt hat, jetzt

Sinigrin genannt worden, indem es demselben gelungen ist, einen analogen und eben so merkwürdigen Körper in den sogenannten weissen Senfsamen von

Sinapis alba als ein natürliches primäres Erzeugniss in denselben zu entdecken, welches er

Sinalbin nennt, und durch dasselbe alles bisher beim weissen Senfsamen geheimnissvoll Gebliebene in einer eben so unerwarteten wie interessanten Weise völlig aufzuklären.

Dieses Sinalbin wird aus dem weissen Senfsamen erhalten, wenn man denselben fein pulverisirt, das Pulver durch wiederhol-

tes Behandeln mit Schwefelkohlenstoff vollständig von Fetten befreit, nach dem Abdunsten des anhängenden Schwefelkohlenstoffs mit der dreifachen Menge eines 90procentigen Alkohols auskocht und noch heiss abfiltrirt, worauf das Sinalbin beim Erkalten aus dem Filtrat auskrystallisirt, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol leicht rein erhalten werden kann.

Das so dargestellte Sinalbin bildet kleine farblose und glasglänzende Prismen, welche sich leicht in Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol lösen. Die Lösung reagirt neutral, färbt sich durch eine geringe Menge von einem Alkali gelb (Reaction auf Sinapin), dagegen durch Eisenchlorid nicht roth, aber Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd erzeugen darin weisse Niederschläge, und in dem Filtrat davon findet sich ein freigewordener Zucker.

Bei der Elementar-Analyse wurde dieses Sinalbin nach der Formel $C^{60}H^{88}N^{2}S^{4}O^{32}$ zusammengesetzt befunden, welche zur leichteren Auffassung seiner Analogie mit dem myronsauren Kali, seiner Verwandlungsproducte und seiner Reactionen in

$$(C^{32}H^{48}NO^{10}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S})+(C^{14}H^{14}O^{2}S+CyS)+C^{12}H^{24}O^{12}$$

umgesetzt werden kann, welche es als eine Tripel-Combination von saurem schwefelsauren Sinapin (Jahresb. für 1852 S. 69), Schwefelcyanakrinyl und Traubenzucker repräsentirt, und vergleichen wir nun diese Formel mit der oben erwähnten für das myronsaure Kali:

$$(\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S})+(C^{6}H^{10}S+CyS)+C^{12}H^{24}O^{12}$$

$$(C^{32}H^{48}NO^{10}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S})+(C^{14}H^{14}O^{2}S+CyS)+C^{12}H^{24}O^{12},$$

so zeigt sich in der Art eine völlige Analogie mit dem myronsauren Kali, dass das Sinalbin saures schwefelsaures Sinapin an Stelle von saurem schwefelsauren Kali, und Schwefelcyanakrinyl (Sulphocyanakrinyl) an Stelle von Schwefelcyanallyl (Senföl), aber Traubenzucker gleichwie das myronsaure Kali einschliesst.

Gleichwie ferner das myronsaure Kali durch den Einfluss von Myrosin (Proteinstoff des Senfs) bekanntlich in saures schwefelsaures Kali, Schwefelcyanallyl und Zucker zerfällt, analog zerfällt auch das Sinalbin durch denselben Einfluss in saures schwefelsaures Sinapin, Schwefelcyanakrinyl und Zucker, und kommt demnach erst nach dieser Spaltung das Sinapin zum Vorschein, dessen Verbindung mit Schwefelcyan man bisher als einen in dem Senfsamen fertig erzeugten Bestandtheil angesehen hatte.

Versetzt man nämlich die Lösung des Sinalbins in Wasser mit einem kalten (das nöthige Myrosin enthaltenden) Auszug von den entölten weissen Senfsamen mit Wasser, so wird die Mischung bald trübe und sauer, und es erzeugt sich unter Abscheidung von coagulirtem Myrosin eine Flüssigkeit, worin die 3 Glieder (saures schwefelsaures Sinapin, Schwefelcyanakrinyl und Traubenzucker) von einander gespalten und neben einander aufgelöst enthalten sind. Schüttelt man nun die filtrirte Flüssigkeit mehrere Male nach einander mit reinem Aether aus, und lässt man die vereinigten Aether-Auszüge verdunsten, so hinterbleibt das

Schwefelcyanakrinyl = $C^{14}H^{14}O^{2}S + CyS$ in Gestalt eines kaum gelblich gefärbten und dickflüssigen Liquidums, welches unzersetzt nicht flüchtig ist, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, anfangs süsslich und gleich darauf äusserst scharf und brennend schmeckt, und welches auf der Haut blasenziehend wirkt.

Dies ist nun also der nicht flüchtige Körper, welcher in dem Maasse seiner Bildung die bekannte Schärfe bei dem Kauen des weissen Senfsamens und dessen sonstiger Verwendung begründet, und welcher sowohl in dem Senfsamen selbst als auch unter den Verwandlungsproducten des Sinapins bisher so häufig und immer vergeblich aufgesucht worden ist, worüber nun Will's schöne Arbeit auf einmal eine völlige Erklärung gewährt.

Gleichwie also bei dem schwarzen Senf sich das Schwefelcyanallyl (Senföl) nicht eher zeigt und seine Wirkungen äussern kann, als bis es in den mit Wasser erweichten Samenpulver durch das Myrosin aus dem Sinigrin (myronsaurem Kali) abgespalten wird, zeigt sich und wirkt auch das Sulphocyanakrinyl in dem Pulver des weissen Senfsamens nicht eher, als bis dasselbe nach dem Erweichen mit Wasser durch das Myrosin aus dem primären Sinalbin freigemacht wird, und da die Spaltung sowohl von Sinigrin als von Sinalbin immer eine gewisse Zeit erfordert, so erklärt es sich leicht, wie die Pulver beider Senfsamen nach dem Durchmischen mit Wasser, um die betreffenden Körper in Lösung und Wechselwirkung zu bringen, nicht sogleich, sondern erst einige Minuten nachher ihre bekanntlich im Geschmack und in der äusserlichen Wirkung ziemlich gleiche Schärfe zu entwickeln anfangen und dann allmälig verstärken, und es besteht hier nur in so fern ein Unterschied, dass der ausgeschiedene scharfe Körper bei dem weissen Senf anders zusammengesetzt und nicht flüchtig ist, wie das flüchtige Senföl des schwarzen Senfs.

Wie schon oben angeführt, färbt sich das Sinalbin durch die geringste Menge von Alkali gelb; diese Färbung rührt von frei gemachtem Sinapin her, und wird es mit mehr, z. B. Kali, versetzt und erhitzt, so zersetzt es sich völlig und in der Flüssigkeit finden sich dann Zucker, schwefelsaures Kali und Schwefelcyankalium, welches letztere sich nun durch eine intensiv rothe Färbung mit Eisenchlorid leicht zu erkennen gibt (aber die Lösung muss dann als Verwandlungsproducte von dem gelben und sehr veränderlichen Sinapin auch noch Sinkalin und Sinapinsäure — Jahresb. für 1852 S. 69 — enthalten, was Will nicht erwähnt).

Es ist ferner angeführt, dass die Lösung des Sinalbins in Wasser mit Quecksilberchlorid und mit salpetersaurem Silberoxyd weisse Niederschläge erzeuge, und auch darin zeigen sich Sinigrin und Sinalbin einander völlig analog, denn während z. B. aus dem Niederschlage mit salpetersaurem Silberoxyd vom Sinigrin durch Schwefelwasserstoff ausser Schwefel, Schwefelsäure und Schwefelsilber das *Cyanallyl* = $C^{6}H^{10} + Cy$ auftritt, erhält man aus dem von Sinalbin neben Schwefel, Schwefelsäure und Schwefelsilber das ent-

sprechende *Cyanakrinyl* = $C^{14}H^{14}O^{2}+\mathrm{Cy}$, welches ölig auftritt, aber bald krystallinisch erstarrt, dann bei +69° schmilzt, sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löst und daraus in Nadeln oder grossen rhombischen Tafeln krystallisirt, und welches sich wie ein Nitril verhält, indem es sich beim Kochen mit Kalilauge unter Entwickelung von Ammoniak in ein Salz von der Formel $\dot{K}+C^{16}H^{14}O^{5}$ verwandelt, gleichwie sich das Cyanallyl (Jahresb. für 1863 S. 49) durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und in crotonsaures oder tetracylsaures (vgl. „Oleum Crotonis" in diesem Bericht) Kali = $\dot{K}+C^{8}H^{10}O^{3}$ umsetzt.

Der neuen Säure in dem Kalisalz = $C^{16}H^{14}O^{5}$ hat Will keinen Namen gegeben. Sie krystallisirt und schmilzt bei +136°.

Das Sinalbin hat übrigens Will schon früher (Jahresb. für 1852 S. 69) dargestellt, denn das Präparat, welches er an v. Babo & Hirschbrunn (das. S. 67) gegeben hatte, und welches dieselben für eine eigenthümliche, durch Eisenchlorid sich *nicht röthende* Modification von ihrem aus dem weissen Senf dargestellten Schwefelcyan-Sinapin = $C^{32}H^{50}NO^{10}S+\mathrm{Cy}S$ halten zu müssen glaubten, ist offenbar nur dieses Sinalbin gewesen.

Cucurbitaceae. Cucurbitaceen.

Bryonia dioica. Bei der Fabrikation des Bryonins aus der Wurzel dieser Cucurbitacee hat C. Marquart in Bonn einen krystallisirten Körper als ein Nebeneduct erhalten, welchen L. de Koninck & Marquart (Bull. de l'Acad. royale de Belgique 2 Ser. XXIX No. 3 und Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft III, 281) für eigenthümlich und neu erklären und

Bryonicin nennen. Sie haben ihn mit den von Walz (Jahresb. für 1858 S. 62) angegebenen Körpern (Bryonin, Bryonitin, Bryoretin und Hydrobryoretin) verglichen und als völlig verschieden davon erkannt. Ueber die Bereitungsweise dieses Körpers vermochten sie keine genaue Auskunft zu geben. Die Eigenschaften des Bryonicins sind folgende:

Das Bryonicin hat eine blassgelbe Farbe, krystallisirt aus der heissen Lösung in Alkohol beim Erkalten in abgeplatteten und unregelmässig durch einander liegenden Nadeln, löst sich in kaltem Wasser, Kalilauge, Ammoniakliquor und verdünnten Mineralsäuren nicht auf, während das Wasser in der Siedhitze und concentrirte Salzsäure eine kleine Menge davon aufnehmen. Dagegen löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure leicht auf. Die Lösung in Schwefelsäure ist blutroth, und sowohl daraus als auch aus der Lösung in Essigsäure und Alkohol wird das Bryonicin durch Wasser gefällt. Die Lösung in Alkohol reagirt völlig neutral und wird weder durch Bleizucker und Gerbsäure noch durch Eisenchlorid gefällt oder verändert. Es schmilzt bei +56°, erstarrt darauf beim Erkalten zu Warzen mit krystallinischen Punkten, und destillirt

in höherer Temperatur unverändert über. Gegen Säuren und Alkalien verhält es sich indifferent und nicht wie ein Glucosid. Es enthält Stickstoff und wurde bei mehreren Elementar-Analysen nach der Formel $C^{38}H^{32}N^{2}O^{8}$ zusammengesetzt gefunden. Da sie aber in Folge dieser complicirten Formel noch fremde Beimischungen darin vermutheten, so behandelten sie das schon zu vorstehenden Versuchen durch Umkrystallisiren mit Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigte Bryonicin noch mit kalter concentrirter Schwefelsäure, und nach dem Ausfällen daraus mit Wasser etc. gab es bei der Elementar-Analyse erst richtige Zahlenwerthe, die mit der Formel $C^{20}H^{14}NO^{4}$ übereinstimmten, welche dann als die richtige angenommen wurde.

Durch Behandeln mit Brom haben sie daraus ein krystallisirbares Substitutionsproduct, ein

Brombryonicin daraus dargestellt und dasselbe nach der Formel $C^{20}H^{12}NBrO^{4}$ zusammengesetzt gefunden.

Rauchende *Salpetersäure* löst das Bryonicin auf und Wasser fällt aus der Lösung einen gelben Körper, der eine Nitroverbindung zu seyn scheint. In der Lösung mit concentrirter *Schwefelsäure* scheint eine Sulfosäure gebildet zu seyn.

Die Verfasser stellen eine weitere Untersuchung sowohl dieses Körpers als auch der übrigen eigenthümlichen Bestandtheile der Zaunrübenwurzel in Aussicht.

Myrtaceae. Myrtaceen.

Eucalyptus resinifera. Ueber diese in Australien einheimische Myrtacee, von welcher nicht allein das *Neuholländische Kino* (Jahresb. für 1860 S. 65), sondern auch neben der Eucalyptus mannifera die *australische Manna* (Jahresb. für 1855 S. 3) gewonnen wird, hat Ullersperger (Buchn. N. Repert. XIX, 435) einige interessante naturhistorische Nachrichten mitgetheilt.

Der Baum erreicht in seiner Heimath eine Höhe bis 140 Fuss und vom Boden auf bis zu etwa 3 Fuss hoch gemessen einen Umfang bis zu 19 Zoll im Durchmesser. Die Seitenzweige bleiben dünn, bis der Baum etwa 100 Fuss hoch geworden, dann schiessen sie in horizontaler Richtung bis zu einer Länge von 90 Fuss aus und ertheilen dem Baum das Ansehen eines Schirms. Der Baum wächst sehr rasch, aber darum ist sein schön rothes Holz doch hart und schwer wie Eichenholz, so dass es sich vortrefflich zu Möbeln eignet. Die Blätter sind immer grün und im Ansehen den Lorbeerblättern ähnlich. Die Blumen sind weiss, riechen angenehm und werden von Bienen zur Einsammlung von Honig fleissig heimgesucht. Die Samen dieses Baums sind klein und nicht grösser wie Tabacksamen. Wo dieser Baum in Australien häufig wächst, sollen Wechselfieber unbekannt seyn.

Einige Eucalyptus-Arten bilden nach Ullersperger noch höhere und stärkere Bäume, wie z. B.

Eucalyptus amygdalina, welche bis zum ersten Aste 295 Fuss messen, eine Höhe von 500 Fuss und einen Umfang bis zu 41 Zoll im Durchmesser erreichen soll, und

Eucalyptus colossea, welche selbst bis zu einer Höhe von 400 Fuss aufsteigen soll.

Eucalyptus globulus. Ueber diese Myrtacee und die medicinische Bedeutung ihrer Blätter, von denen schon im vorigen Jahresberichte S. 115 eine chemische Analyse von Weber mitgetheilt worden ist, liegen neue Nachrichten vor von Seitz (Bayersches ärztl. Intelligenzblatt 1870 No. 24), Hertz, Lorinser, Ullersperger etc. (Wiener Med. Wochenschrift 1870 No. 24, 26, 27 und 30. — Auch in „Buchn. N. Repert. XIX, 372, 428 u. 568," und im N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIV, 50), die sich jedoch meistens mit den Resultaten medicinischer Anwendungen befassen, aber auch einige naturhistorische und pharmacognostische Verhältnisse einschliessen. Aus den medicinischen Mittheilungen will ich hier nur mittheilen, dass nach den Resultaten von Dr. Lorinser die Blätter dieser Myrtacee wohl Aussicht haben, mit der China in Concurrenz zu treten, während solches nach den Beobachtungen von Anderen weniger der Fall zu seyn scheint.

Der *Veilchenbaum*, wie man diese Myrtacee nennt, ist in Vandiemensland (Neuholland) einheimisch und die Meinung, dass Australien gerade diesem Baume sein gesundes Klima zu verdanken habe, ist Veranlassung gewesen, ihn nicht allein in anderen Länderen zu acclimatisiren, wie solches seit 15 Jahren durch Ramel in der Provence, Spanien, Italien, auf den Inseln des Mittelmeeres und in Algerien in einem ausgedehnteren Maassstabe vortrefflich gelungen ist, sondern auch Versuche über seine Bedeutung als Heilgewächs anzustellen. Man besitzt diesen Baum nun wohl schon in deutschen botanischen Gärten, wie z. B. in München, aber im grösseren Maassstabe hat bereits der Apotheker Lamatsch in Wien eine Cultur desselben unternommen, dem es geglückt ist, aus Samen 3000 Exemplare zu erzielen, welche schon so weit gediehen sind, dass er die dortigen Aerzte mit einer aus den Blättern bereiteten Tinctur, welche sich wegen flüchtiger aromatischer Bestandtheile als die beste Arzneiform aus den Blättern erwiesen hat, versorgt und der auch schon nicht allein die Blätter, sondern auch die Tinctur zum Ankauf offerirt. Man wendet sich dieserwegen an Herrn Apotheker Lamatsch: Apotheke zur heil. Dreifaltigkeit, Wieden Hauptstrasse No. 16. Die Tinctur wird durch Digestion von allemal 1 Theil grüner Blätter mit 4 Theilen Spiritus Vini rectificatus bereitet, und Lamatsch verkauft ein Fläschchen mit etwa 5 Drachmen dieser Tinctur für 1 Gulden 20 Kreuzer Oesterr.

Das ätherische Oel aus den Blättern dieses Baumes ist von Cloëz (Compt. rend. LXX, 687) chemisch untersucht worden. Die Blätter liefern davon je nach dem Alter und Standort der Bäume ungleich viel. Aus frischen Blättern junger, bei Paris ge-

wachsener und von Frost gelittener Bäume wurden 2,75, dagegen aus bei Hyères (Fr. Dept. Var) gepflückten und 1 Monat alten Blättern über 6 und aus trocknen, 5 Jahre alten Blättern von Melbourne etwas über 1,5 Procent Oel erhalten.

Das letztere Oel war sehr dünnflüssig, kaum gefärbt und von campherähnlich aromatischem Geruch. Es begann bei etwa +170° zu sieden, worauf der Siedepunkt rasch auf +175° stieg und anhielt, bis etwa die Hälfte von dem Oel übergegangen war. Zwischen +188 und 190° destillirte eine neue Portion von dem Oel ab, die sich als ein Gemenge von mehreren Oelen herausstellte, und über +200° folgte noch eine kleine Menge eines anderen Oels.

Als Cloëz dann die zwischen +170 und 178° überdestillirte Hauptportion des Oels zuerst mit festem Kalihydrat und darauf mit geschmolzenen Chlorcalciumstücken in Berührung gelassen hatte und nochmals rectificirte, hatte er den Bestandtheil des Oels vor sich, welchen er

Eucalyptol nennt und nach der Formel $C^{24}H^{40}O^{2}$ zusammengesetzt fand. Dieses Oel war farblos, sehr beweglich, hatte 0,905 specif. Gewicht, destillirte constant bei +175°, rotirte nach Rechts (das moleculare Drehungsvermögen [α] ist = +10°,42 für eine Länge von 100 M.M.), und blieb bei —18° selbst nach 3 Stunden noch flüssig. Es schmeckt, wenn man es dampfförmig mit Luft einathmet, angenehm erfrischend, löst nur sich wenig in Wasser, aber völlig in Alkohol und eine verdünnte Lösung darin riecht rosenähnlich.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt nur langsam auf das Eucalyptol und es entsteht dabei eine geringe Menge einer stickstofffreien, wahrscheinlich der Camphersäure analogen, krystallisirbaren Säure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Eucalyptol in eine schwarze theerartige Masse.

Auf 0° abgekühltes Eucalyptol absorbirt eine grosse Menge Salzsäuregas, und schliesslich erhält man dabei eine krystallinische Masse, die mit einer violettblauen Flüssigkeit durchtränkt ist, und aus welcher an der Luft reichlich Säuredämpfe entweichen, während sich die Krystalle verflüssigen, die blaue Flüssigkeit braun und endlich farblos wird, unter Abscheidung von Wassertropfen, welche fast die ganze Menge des absorbirten Salzsäuregases enthalten, und das Endresultat ist ein bei +168° siedender Kohlenwasserstoff, welcher anscheinend das im Folgenden erwähnte Eucalypten betrifft.

Wird nämlich das Eucalyptol mit einer gleichen Gewichtsmenge wasserfreier Phosphorsäure vermischt, so erfolgt nach etwa 5 Minuten eine Wechselwirkung mit so starker Erhitzung, dass die Phosphorsäure sich in eine braune pechartige Masse verwandelt, auf der eine Flüssigkeit schwimmt, von welcher auch ein Theil abdestillirte. Werden dann beide flüssige Producte vereinigt und über der zurückgebliebenen überschüssigen Phosphorsäure rectificirt, so erhält man einen Kohlenwasserstoff, welchen Cloëz

Eucalypten nennt und welchen er nach der Formel $C^{24}H^{36}$ zusammengesetzt fand. Die Phosphorsäure hat demnach aus dem Eucalyptol die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser weg- und das daraus erzeugte Wasser aufgenommen.

Dieses Eucalypten ist eine farblose, bei +165° siedende Flüssigkeit von 0,836 specif. Gewicht bei +12°.

Zugleich mit diesem Eucalypten entsteht durch die Phosphorsäure eine iso- oder polymerische Modification davon, welche Cloëz *Eucalyptolen* nennt, und welche nach der Formel $C^{24}H^{36}$ oder $C^{48}H^{72}$ zusammengesetzt ist, aber erst bei +300° siedet.

Das Eucalyptol darf daher nicht als ein gewöhnlich verstandenes ätherisches Oel der Blätter betrachtet werden, indem es davon ja nur einen Theil ausmacht, der selbst durch die Isolirungsweise iso- oder polymerisch verwandelt worden seyn kann.

Camelliaceae. Camelliaceen.

Thea chinensis. Die Fabrikation sowohl des *grünen* als auch des *schwarzen Thee's* auf *Java* ist von Jagor (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XIX, 415) nach eigner Anschauung beschrieben worden. Das Einsammeln der Blätter dazu geschieht etwa 35 Tage nach dem Beschneiden des Theestrauchs, je nach den Witterungs-Verhältnissen auch etwas früher oder später, und an den jungen Trieben haben sich dann 6 bis 7 Blätter entwickelt.

Für den *schwarzen* Thee kneifen die vorangehenden Spitzen-Pflücker die Spitzen der Triebe und die Blattknospen sammt den äussersten kaum hervorgetretenen Blättchen, die ihnen folgenden Feinblätter-Pflücker die grünen Zweige mit den Blattstielen, und nun die Mittelblätter-Pflücker das vierte und fünfte Blatt sammt Blattstielen ab. Zeigen sich dann das sechste und siebente Blatt für die Theebereitung noch zart genug, so werden sie in der Art abgerissen, dass ein kleines Stückchen davon am Zweige sitzen bleibt, um die Entwickelung der in ihren Achseln vorkommenden Knospen zu beblätterten Trieben für eine neue Erndte nicht zu vereiteln. Diese Einsammlungsweise erklärt das Vorkommen von Blattstielen in dem schwarzen javanischen Thee.

Die eingesammelten Blätter werden dünn ausgebreitet der Sonne ausgesetzt, mehrere Male umgewandt, durch einander geschüttet und, je nach der Witterung und der Temperatur, nach höchstens 30 Minuten, wo sie ganz weich und bräunlich geworden, sogleich unter das Dach eines mit einem Bambusgitter umgebenen Schoppen gebracht, weil sie beim längeren Verweilen in der Sonne röthlich und schlechter beschaffen werden würden. Sie werden darin zu Haufen aufgeschüttet, worin sie sich erhitzen und eine Art Gährung erfahren, welche man 1/2 bis 3/4 Stunden fortdauern lässt, um dieselbe dann durch Ausbreiten der Blätter zu unterbrechen. Dieses Aufhäufen und Ausbreiten wird noch 4 bis 6 Mal wiederholt, bis die Blätter eine gleichmässige bräunliche Farbe angenommen und ihren Grasgeruch in den des Thee's verwandelt haben.

Hierauf werden die Blätter zu kleineren Massen nach einander auf eingemauerten eisernen Pfannen unter stetem Umrühren mit den Händen so stark erhitzt, wie es dieselben nur ertragen, wenn sie durch häufige Verwendung dazu gehörig abgehärtet waren, bis die Blätter ganz feucht und weich geworden sind, worauf man Portionen davon, die mit beiden Händen gefasst werden können, der Reihe nach zu Kugeln zusammendrückt und diese mehrere Male wieder aus einander zerrt, damit die Blätter darin nicht zu fest zusammenballen. Nach dieser Behandlung lässt man sie 1/2 Stunde lang ausgebreitet liegen, um sie dann noch einmal auf der Pfanne zu erwärmen und wieder zu Kugeln zusammen zu ballen, die aber nun nicht mehr aus einander gezerrt, sondern in Körben über Kohlenfeuer getrocknet werden, worauf der schwarze Thee bis auf das Sortiren, Nachtrocknen und Verpacken fertig ist. Der frühere Grasgeruch ist nun verschwunden und der eigentliche Theegeruch an seine Stelle getreten.

Für den *grünen* Thee werden die Spitzen der Triebe eben so, wie für den schwarzen Thee abgekniffen, die übrigen Blätter dagegen ohne Blattstiel abgenommen, in Folge dessen der grüne Thee keine Blattstiele beigemengt enthält.

Die in dieser Art gesammelten Blätter werden möglichst sogleich nach dem Abpflücken in die erhitzten Pfannen gebracht, darin 2 bis 3 Minuten lang unter Umrühren erhalten, wobei sie eigenthümlich knistern, dann sofort, damit sie nicht anbrennen, auf einen Tisch geschüttet und, wie vorhin beim schwarzen Thee, knetend zu Kugeln zusammengeballt, wobei sie, da sie vorher nicht an der Sonne getrocknet worden waren, ganz feucht werden und Feuchtigkeit ausdrücken lassen. Die Menge der Blätter, welche man auf einmal wohl kneten, aber nicht mit den Händen umfassen kann, wird in 3 Theile getheilt, jeder derselben ausgepresst, dann zu Kugeln geformt und aus diesen noch ein grüner Saft ausgedrückt. Zuweilen werden die Kugeln auch noch mit Wasser abgespült und wieder gepresst, um das Adstringirende darin zu mildern. Die weitere Behandlung dieses grünen Thees weicht von der des schwarzen Thees nur darin ab, dass man ihn nicht 2 Mal, sondern 5 Mal nach einander in die heisse Pfanne bringt und nach jedem Erhitzen knetet, aber nicht mehr auspresst. Er wird also viel langsamer trocken und nur dadurch bekommt er seine schöne bläulich grüne Farbe, wiewohl erst nach der fünften Behandlung in der heissen Pfanne bis zur völligen Trockne, indem er selbst nach der vierten Behandlung noch feucht und schwärzlich ist.

Die Spitzen der Zweige geben den feinsten schwarzen und grünen Thee, und das Adstringirende, welches die frischen Blätter enthalten, wird also daraus, um sie geniessbar zu machen, bei dem schwarzen durch die Gährung und bei dem grünen Thee durch das Auspressen und Wegwaschen entfernt.

Der sogenannte grüne *Gunpowder-Thee* wird aus den nach dem letzten Verfahren behandelten Blättern durch Zusammenrollen zwischen Daumen und Zeigefinger hergestellt.

Die schön bläulich grüne Farbe des Thees dürfte aber, wie Wittstein in einer Note dazu ganz richtig bemerkt, meist wohl künstlich mit Berlinerblau und Curcuma erzielt werden (Jahresb. für 1844 S. 47 und für 1848 S. 49).

Die Güte des Thees hängt nach Jagor weniger von den Varietäten des Thea chinensis, als vielmehr von ungleichen kosmischen und terrestrischen Verhältnissen ab. Der javanische Thee, welcher hauptsächlich auf den Markt von Holland und Ostfriesland kommt, schmeckt herber und strenger, wie der chinesiche Thee, und kommt darin mehr dem Assam-Thee näher, ohne jedoch diesem im Wohlgeschmack gleich zu kommen (Jahresb. für 1853 S. 59).

In China gibt es Gegenden, wo man nur grünen Thee fabricirt, weil dieser darin besser ausfällt, wie schwarzer, den man sonst gleichwohl darin bereiten könnte. Auf Java finden solche Unterschiede nicht statt, und fabricirt man hier grünen und schwarzen Thee auf einer Plantage.

Aus einem „*The Grocer*" genannten Blatt für den Colonialwaarenhandel theilt Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 117) eine Angabe von Letheby mit, wonach die *Scented Caper*, *Gunpowder* und *Stiftings* genannten Theesorten des Handels aus Seidenwurm-Excrementen, Speicherkehricht, allerlei Schmutz, Gummilösung und nur zum kleinen Theile aus wirklichen Theeblättern fabricirte Compositionen seyn sollen!

Büttneriaceae. Büttneriaceen.

Theobroma. In der S. 5 sub 42 dieses Berichts aufgeführten Schrift hat Bernouilli eine neue systematisch-botanische Bearbeitung dieser Gattung niedergelegt, wozu er durch seine gediegenen botanischen Kenntnisse und dadurch, dass er schon seit mehreren Jahren in der Republik Guatemala wohnte, ganz besonders befähigt war. Er befand sich daher auch in der Lage, 8 neue Arten nachzuweisen und überhaupt 18 Arten genau botanisch zu characterisiren, nämlich:

1. *Theobroma Cacao* L. In den Tropenländern von Amerika und durch Cultur nach Asien gekommen.
2. *Theobroma leiocarpa* Bernoulli. In den Pflanzungen auf Guatemala zerstreut vorkommend.
3. *Theobroma pentagona* Bernoulli. Ebenfalls in den Pflanzungen auf Guatemala zerstreut vorkommend.
4. *Theobroma Salzmanniana* Bernoulli. In der brasilianischen Provinz Bahia, vielleicht aber nicht wild.
5. *Theobroma speciosa* Willd. & Sprengel. In Para.
6. *Theobroma quinquenervia* Bernoulli. In der Provinz Rio Negro und im französischen Guiana.
7. *Theobroma Spruceana* Bernoulli. In der Provinz Para.
8. *Theobroma bicolor* Humb. & Bonpl. Im nördlichen Theile von Südamerika.

9. *Theobroma glauca* Karst. Am Rio Meta in Columbien (nach Bernoulli jedoch zweifelhafte Art).
10. *Theobroma microcarpa* Mart. In der Provinz Rio Negro.
11. *Theobroma macrantha* Bernoulli (Th. speciosa *Mart.*). In Brasilien.
12. *Theobroma angustifolia* Dec. In südlichen Theilen von Central-Amerika, besonders Costa Rica.
13. *Theobroma ferruginea* Bernoulli. In Brasilien.
14. *Theobroma subincana* Mart. In Brasilien und Guiana.
15. *Theobroma obovata* Klotzsch. In Maynas im Gebiete des oberen Amazonas.
16. *Theobroma silvestris* Mart. Am Solimoes im nordwestlichen Brasilien.
17. *Theobroma alba* Bernoulli. In Guiana.
18. *Theobroma nitida* Bernoulli. In Brasilien.

Ueber die *Theobroma guayanensis* Voigt und *Theobroma montana* Goudet konnte Bernoulli kein sicheres Urtheil erzielen.

Die Identificirung der Handelssorten von Cacao mit den hier aufgestellten *Theobroma*-Arten wagt Bernoulli noch nicht sicher vorzunehmen, und er vermuthet in dieser Beziehung nur, dass alle europäischen Handelssorten von den 4 zuerst aufgeführten Cacaobäumen gewonnen würden, vorzugsweise von Theobroma Cacao, denen die Samen von Th. leiocarpa und Th. pentagona mehr oder weniger wohl stets beigemengt vorkommen.

Malvaceae. Malvaceen.

Gossypium arboreum. Die *Baumwolle* aus verschiedenen Ländern ist von Calvert (Journ. für practische Chem. CVII, 122) auf ihren Gehalt an *phosphorsauren Salzen* untersucht worden und hat derselbe davon in Summa gefunden in der

aus Aegypten .	0,055	Procent
„ New Orleans	0,049	„
„ Bengalen .	0,055	„
„ Sorat . .	0,027	„
„ Carthagena	0,036	„
„ Carthagena	0,050	„
„ Cypern . .	0,050	„ .

Die Phosphorsäure ist darin mit Magnesia verbunden enthalten. In der Asche von gut mit Wasser ausgewaschener Baumwolle zeigten sich nur Spuren von Phosphorsäure.

Die *Baumwollensamen* gaben 3,52 Proc. Asche, welche nach Calvert dagegen besteht aus

Phosphorsaurer Talkerde .	0,652	=3,25
Phosphorsaurem Eisenoxyd	0,053	
Phosphorsaurem Alkali .	0,387	
Anderen Salzen	2,428	

Die Salze der Samen lieferten nur 0,3 Procent phosphorsaure Salze, wovon 0,178 sich in Wasser lösten und Alkali als Basis.

enthielten, und 0,122 in Wasser unlöslish und meist phosphorsaures Eisenoxyd waren.

Sapindaceae. Sapindaceen.

Paullinia sorbilis. Ueber diese Sapindacee und das *Guarana* genannte Präparat aus den Früchten derselben hat J. M. da Silva Coutinho eine sehr ausführliche Monographie (Noticia sobre o Naraná. Rio de Janeiro 1866) herausgegeben, und Werming aus dem interessanten Inhalt derselben in No. 30 der „Flora von 1869“ sehr specielle Mittheilungen gemacht, woraus ich hier wiederum an die in den Jahresberichten für 1867 S. 143 und für 1868 S 127 vorkommenden Referate über Angaben von Peckolt noch Folgendes anschliesse:

Die Paullinia sorbilis ist eine an den Bäumen bis zu 35 Fuss hinaufkletternde Liane in dem Gebiete der Flüsse Tapajóz, Mamurú, Andirá und Maué in der Amazonasregion, und wird nicht wild benutzt, sondern auch bei der Stadt Maué angebaut. Sie bildet dann, wenn man sie nicht stützt, dichtlaubige, halbkugelige Gruppen von 8—10 Fuss im Durchmesser oder, wenn die einzelnen Exemplare nahe bei einander stehen, dichte Lauben, aber gewöhnlich zieht man sie auf einem Gerüste von Stangen, weil sich unter dem dichten Laubdache gerne giftige Schlangen einfinden und auch die Gewächse selbst darin sehr leiden und ihre Blüthen verlieren. Die Vermehrung geschieht durch Samen und häufiger durch Stecklinge. Die Pflanze blüht im Juli und hat im November reife Früchte entwickelt, aus denen von da an bis Ende December die Guarana bereitet wird, von der eine Pflanze 40 Jahre lang alljährlich 8 Pfund liefern kann.

Von dieser Paullinie existirt auch eine Varietät, welche zarter ist und daher nur an anderen Gegenständen aufzuwachsen vermag.

Ausserdem gibt es in Brasilien noch zwei andere Paullinia-Arten, wovon die *eine* kleinere Blätter und bitterer schmeckende Früchte entwickelt, welche man nur im Nothfall benutzt, und die *andere*, die *Guarana-rana* (d. i. falsche Guarana) der Indianer, noch kleinere Blätter und bitterer schmeckende so wie auch behaarte Früchte trägt. Beide Arten sind botanisch nicht benannt worden.

Für die Bereitung der Guarana werden die Früchte der echten Paullinia sorbilis in Wasser eingeweicht, weil sie sich dann leichter von ihrem Pericarpium befreien lassen. Nachdem dieses nun davon entfernt worden ist, werden sie getrocknet und sorgfältig am Feuer möglichst gleichförmig geröstet, was bei den eingesammelten Früchten jeden Tag geschehen muss, weil sie sonst in Folge einer Gährung ein schlechteres Präparat liefern. Nach diesem Rösten werden sie in hölzernen Mörsern mit hölzernen Pistillen zerstossen und zuletzt unter Zusatz von Wasser zu einem feinen plastischen Teig verarbeitet, welcher zu den käuflichen Gestalten geformt und zuerst an der Sonne und hierauf im Ofen getrocknet wird.

Diese Behandlungen geschehen sämmtlich mit Menschenhänden und da man bis jetzt noch keine anderen fördernden Werkzeuge mit zu Hülfe gezogen hat und in der Amazonas-Provinz überhaupt grosser Mangel an Arbeitskräften stattfindet, so gehen sehr viele Früchte verloren, weil dieselben fast zu gleicher Zeit reif werden, sie also zur günstigsten Zeit nicht sämmtlich eingesammelt oder am Tage der Einsammlung nicht alle sogleich verarbeitet werden können.

In Folge der in den letzteren Jahren gesteigerten Nachfrage ist die Guarana auch häufigen Verfälschungen ausgesetzt, wozu namentlich Mandiocca-Mehl verwendet wird. Auch pflegt ein Fabrikant wohl ungleich gute Guaranasorten mit einander zu vermischen und dadurch also eine gute Sorte zu verschlechtern.

Die Guarana wird von den Maué-Indianern im grossen Maassstabe benutzt und man kann wohl sagen, dass dieselben fast nur von einer Infusion derselben leben, welche *Agua branca* (Weisses Wasser) genannt wird und zu welcher sie etwas davon mit einem scharfen Steine oder mit dem scharf gezähnten Zungenbeine eines Fisches abschaben und mit Wasser durchrühren, um dieses dann den ganzen Tag über zu trinken, wodurch sie längere Zeit ohne Abmagerung bestehen können, kräftig bleiben und aussehen, als ob sie vom besten Fleisch ernährt worden wären. Während dieser Gebrauch ursprünglich auf das Gebiet der Maué-Indianer beschränkt war, hat er sich bereits über das ganze Amazonas-Thal, Bolivia, Matto Grosso, Goyaz, Sertaos von Minas, Maranhao und Piauhi ausgedehnt, besonders allgemein ist er in Matto Grosso und in dieser Provinz bereits schon ein ähnliches Bedürfniss geworden, wie in Minas und Rio de Janeiro der Caffee und wie in den südlicheren Gegenden der Paraguaythee (Jahresber. für 1867 S. 150), in Folge dessen man sagen kann, dass die Guarana ganz allein die Handelsverbindungen zwischen Matto Grosso und Amazonas unterhält und zwar auf den Flüssen Tapayoz und Madeira, indem alle anderen Bedürfnisse (Salz, Tischgeschirre, Kleidungsstoffe) auf dem bequemeren Wege, d. h. auf dem Paraguay-Flusse eingeführt werden. Guarana als Pasta oder zu Pulver zerrieben, eine Blechbüchse mit raffinirtem Zucker, ein Becher, eine Raspelfeile und ein Löffel von Silber sind für die Söhne von Matto Grosso zur Bereitung eines Guaranapunsches stete und nothwendige Begleiter auf ihren Ausflügen; ohne Fleisch und Mehl von der Mandiocca oder von Mais könnte er wohl reisen, aber niemals ohne Guarana und ohne jene Instrumente, und Niemand vom reichsten Bürger bis zum ärmsten Hirten würde auch nur einen Tag ohne den Genuss des Guarana-Punsches zubringen können.

Wegen eines solchen immer weiter ausgebreiteten Gebrauchs kann es nicht auffallen, wenn der Preis der Guarana sich allmälig erhöht hat. An den Fabrikationsorten wurde 1 Arroba (32 Pfund) 1862 mit 30, dagegen 1863 mit 40 und nachher mit 50 Milreis (1 = etwa 23 Sgr.) bezahlt, und welcher Aufschlag durch die Versendung hinzukommt, ersieht man daraus, dass 1 Arroba in Dia-

mantina (Minas Geraes) mit 200 und in Cujaba (Matto Grosso) mit 240 bis 300 und selbst einmal mit 500 Milreis bezahlt wurde. Im deutschen Handel ist dagegen der frühere Preis von 12 auf $2^1/_3$ Rthlr. pro Pfund bereits gefallen.

Die Maué-Indianer pflegen die Guarana in Wasser aufzulösen (aufzuweichen?) und gegen Magenkrankheiten und Neuralgien anzuwenden. Aus den Früchten gewinnen sie eine schöne gelbe Farbe, so wie sie auch zuweilen die Blüthen und Wurzeln der Paullinia sorbilis gebrauchen, indem sie die *ersteren* mit Mandioccamehl zusammenstampfen, die Masse zu Broden formen und am Feuer backen, so wie die *letzteren* zerreiben und eine daraus hergestellte Infusion geniessen.

Ueber die *Guarana* hat ferner Wiesner (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 275 und „Wiener med. Wochenschrift No. 30") eine ausführliche Abhandlung herausgegeben, worin er nicht allein die Geschichte derselben bespricht, die ich nach meinen bisherigen Referaten nunmehr als bekannt voraussetzen kann, sondern auch die Resultate einer genaueren Untersuchung der Früchte und der daraus fabricirten und in den Handel gebrachten Guarana niederlegt, welche er in der Absicht damit vornahm, um dadurch zu erfahren, einerseits ob ein Zusatz von Manihotstärke, wie Peckolt behauptet, durchaus erforderlich sey, um der Guarana eine harte und feste Beschaffenheit zu ertheilen, und anderseits ob das Mikroscop nicht ein Mittel darbiete, die Guarana nicht allein als echt und unverfälscht anerkennen, sondern auch auf Beimischungen von Manihotstärke und Cacaopasta prüfen zu können. Diesen Zweck hat Wiesner durch seine Versuche auch völlig erreicht und ausserdem mit denselben gezeigt, dass zur Hervorbringung einer fest zusammenhaltenden Guarana kein fremder Zusatz erforderlich ist, und dass von den ihm zu Gebote gestandenen Guaranaproben des Handels keine einzige Cacaopasta und nur eine Manihotstärke beigemischt enthielt, so dass, wenn man beide Körper bei der mikroscopischen Untersuchung darin erkennt, dieselben als auf Kosten der Güte und Wirksamkeit hineingebrachte Verfälschungen angesehen werden müssen. Die einfache und sichere mikroscopische Prüfung, wie sie sich aus dem Folgenden ergibt, ist um so wichtiger, als sowohl das äussere Ansehen, die Mandelstructur und der schwache Fettglanz auf frischen Bruchflächen, wie auch Geruch und Geschmack keine Garantie für echte Guarana darbieten, und auch die Bestimmung des Gehalts an Caffein zu weitläufig ist.

Wiesner hatte Gelegenheit, authentische Proben der Samen von der Paullinia sorbilis zu acquiriren und von diesen bei seinen Versuchen auszugehen. Die mikroscopische Untersuchung derselben wies aus, dass zur Zeit ihrer Einsammlung die Intercellularsubstanz des Parenchymgewebes schon theilweise in Resorption begriffen war, und dass sie, da die Gewebsreste in der Guarana dieselbe Erscheinung darbieten, für die Bereitung der Guarana völlig reif oder doch der Reife sehr nahe angewandt werden, wie solches

auch Martius angibt, während nach einigen Angaben noch unreife Früchte dazu dienen sollen.

Für die mikroscopische Untersuchung der Guarana lässt man ein Stück von derselben in reinem Wasser einige Stunden lang ruhig liegen, es hat sich dann so breiartig erweicht, dass man mittelst einer Nadel sehr leicht etwas davon auf den Objectträger fein ausbreiten und dann vortrefflich beobachten kann. Man erkennt sogleich, dass die Guarana durch und durch aus geformten Elementen besteht, und dass in ihr grobe und völlig wohl erhaltene Gewebestücke von den Samen der Paullinia sorbilis vorkommen. Es sind diese nämlich die schon mit dem freien Auge gut erkennbaren körnigen Einbettungen in der Pasta, welche manchmal heller gefärbt sind wie die Grundmasse, manchmal sogar wie mit einem weissen Pulver bepudert und hin und wieder auch chocoladebraun erscheinen. Die Grundmasse selbst besteht theils aus Zellen oder Zellengruppen der Samen und theils aus Zellfragmenten und blossgelegten Einschlüssen (Stärkekörnern, Aleuronkörnern und Fetttröpfchen) der Zellen. Durch die Wirkung des Wassers werden die bräunlich gefärbten Röstproducte, welche die Zellen erfüllen, so wie auch die Intercellularsubstanz der Zellen in Lösung gebracht und dadurch zwei Erscheinungen klar vor Augen gelegt. Die durch das Wasser erweichte Guaranapasta zerfällt nämlich auf dem Objectträger schon durch den Druck des Deckglases in ein feines Pulver, welches sich aus einzelnen Zellen zusammengesetzt erweist und eine rein weisse Farbe besitzt, indem alle gefärbten Theile von dem Wasser aufgelöst wurden. Dass es das Wasser ist, welches die gefärbten Substanzen, welche meist Röstungsproducte sind, auflöst und durch diese einfache Wasserwirkung eine wirkliche Lösung der Intercellularsubstanz erfolgt, kann man leicht dadurch nachweisen, dass, wenn man ein Körnchen von der Guarana, welches wie schon gesagt worden ein ganzes Samenstück ist, in fettes Oel einlegt, die Zellen grossentheils im gegenseitigen Verbande bleiben, nur nicht die, bei denen ein Theil ihrer Intercellularsubstanz durch Resorption verschwunden ist. Die weisse Bestäubung, welche an manchen der körnigen Einschlüsse der Drogue wahrgenommen wird, ist für Stärke erklärt und dabei die Meinung ausgesprochen worden, dass eine solche Bestäubung eine Verfälschung mit Manihotstärke bekunde, was aber unrichtig beurtheilt worden ist, indem diese weisse staubige Masse, gleichwie jede andere Partie der Guarana, aus Zellen besteht, welche an solchen Stellen ihres farbigen Inhalts beraubt worden ist. Die Samen der Paullinia sorbilis bestehen der überwiegenden Hauptmasse nach aus Parenchymzellen, und es ist daher begreiflich, dass eine unverfälschte Guarana sich fast nur aus diesen Zellen zusammensetzt. Die Spuren der übrigen Gewebe der Samen wurden bei der Röstung und Zerkleinerung so zertrümmert, dass es schwer hält, ihre Anwesenheit in der Drogue überhaupt zu constativen. Nur hin und wieder findet man in manchen Stücken kleine Fragmente des Oberhautgewebes der Samenschalen. Der Inhalt der Zellen

erscheint anfangs bräunlich und trübe, und erst nach längerer Einwirkung des Wassers entfärben sich die Zellen und werden sie so klar, dass sich ihr Inhalt klar übersehen lässt. Dieser Inhalt besteht grösstentheils aus Stärkekörnchen, aber auch aus Fetttröpfchen und, wie man an in Oel eingelegten Guaranapartikelchen beobachten kann, aus kleinen Mengen von Aleuronkörnchen, auch treten stellenweise in den Zellen noch Reste von Protoplasma der Zellen in Gestalt einer feinkörnigen Masse auf. — In so fern die Guaranapasta selbst mithin Stärkekörnchen einschliesst, so kann durch Erkennung von Stärke in derselben direct noch keine Verfälschung mit Manihotstärke sicher angenommen werden, wohl aber sicher, wenn man die Grösse und Form derselben auffasst, worin beide Stärkearten unverkennbar von einander verschieden sind. —

Die *Stärkekörnchen* der Paullinia sorbilis sind nämlich rundlich oder eiförmig, meist einfach, einzelne auch zu 2 bis 15 componirt, und der Durchmesser der einzelnen Körner kann von 0,008 bis 0,017 Millimeter variiren, beträgt aber meistens nahezu 0,012 Millimeter. Die Körnchen der Manihotstärke dagegen sind bekanntlich fast durchgängig Zwillingskörner, von denen jedes einzelne Theilkorn halbkugelig bis zuckerhutförmig ist und meist einen Durchmesser von 0,02 Millimeter hat.

Die Zellen der Cacaobohnen sind beträchtlich kleiner als die der Guarana und haben gewöhnlich nur einen Durchmesser von 0,033 Millimeter. Die Zellen der Cacao enthalten ferner nur wenig oder gar keine Stärke (vgl. Jahresb. für 1859 S. 63), während die der Guarana fast durchgängig mit Stärkekörnchen erfüllt sind. Die Stärkekörnchen der Cacao sind kleiner, wie die der Guarana, und messen meist nur 0,006 Millimeter. Die Hauptmasse der Parenchymzellen ist bei den Cacaobohnen farblos und der Rest von denselben durch einen röthlichen oder violetten Farbstoff gefärbt, der durch Alkalien blau und durch Säuren roth wird. Endlich so beträgt der Gehalt an Fett in Gestalt von kleinen Tröpfchen bei der Cacao über 40, bei der Guarana aber nur 3 Procent, welcher grosse Unterschied ebenfalls schon unter einem Mikroscop entschieden aufgefasst werden kann. Selbst sind in dem Pulver, wie solches Apotheker von der Guarana wohl zu führen pflegen, die Structur-Verhältnisse derselben mikroscopisch noch zu erkennen und nachzuweisen, wobei nur zu berücksichtigen ist, dass sich die mechanische Zerstörung der Zellen in der Guarana begreiflich weiter erstreckt, wie in der Cacaopasta, und namentlich treten häufig Zellen auf, die in Folge erlittener Quetschungen grösser als die unveränderten Zellen erscheinen.

Wiesner hat endlich mehrere Proben von der Guarana an Stud. M. Hock gegeben, um die Menge von Asche zu bestimmen, welche sie beim Verbrennen und Einäschern geben, und fand derselbe, dass die lufttrockne Guarana noch 8,2 Proc. Wasser enthält und dass sie mit diesem Wassergehalt als Mittel mehrerer Bestimmungen nur 1,84 Proc. Asche liefert, welche aus kohlensaurem Kali, phosphorsaurem Kali, kohlensaurem Natron, phosphorsaurem

Natron, Kieselerde und einer Spur von Kalk besteht, während andere Chemiker 2,6 und selbst 7 Proc. Asche daraus erhalten zu haben angeben, welche auch eine andere Mischung besitzen soll (vrgl. Jahresb. für 1867 S. 145).

Verschiedene Mittheilungen über die Guarana von Cooke (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 221) bieten für uns gerade nichts Neues mehr dar.

Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

Manihot utilissima. Ueber den Saft aus der Wurzel dieser *Juca amarga* (bittere Cassava) genannten Euphorbiacee macht Attfield (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 272) verschiedene Mittheilungen. Er erwähnt zunächst, dass Henry darin Blausäure als giftigen Bestandtheil gefunden habe (Jahresber. für 1861 S. 68 und für 1865 S. 68), dass man ihn durch Erhitzen davon befreie und dann theils zu verschiedenen „Cassareep" genannten Sauçen und theils als ein kräftiges *Antisepticum* verwende.

Dann hat er eine durch Shepherd auf Jamaica erhaltene Portion von dem zubereiteten (also nun blausäurefreien) Saft beschrieben und analysirt. Dieser Saft hatte eine dunkelbraune Farbe, eine dicke rahmartige Consistenz und gab bei der Analyse nach Procenten:

Albuminartige Substanz . . .	9,0
Flüchtiges Oel	Spur
Schleimige, indifferente Materie	37,7
Eisenoxyd	2,8
Unorganische Salze	11,3
Wasser	39,2,

aber Zucker, Stärke und organische Basen konnten nicht darin entdeckt werden. Versuche über die vorgeblichen antiseptischen Wirkungen mit Fleisch ergaben aber kein günstigeres Resultat, wie auch durch Pfeffer und andere aromatische Substanzen erzielt werden kann, was in Folge der Bestandtheile auch vorauszusehen war.

Ricinus communis. Diese Staude ist nach Popp (Archiv der Pharmacie CXCIII, 143) in Aegypten nicht einheimisch, wird aber zur Gewinnung des Oels aus ihren Samen in der Umgegend von Cairo angebaut, jedoch nur beschränkt als Garnirung der Gemüsebeete, kleiner Feldwege etc.

Da die Araber dem unreifen Samen tödtliche Wirkungen beilegen, so verzehrte Popp zwei solcher Samen, welche angenehm und ähnlich wie Mandeln milde ölig schmeckten, aber fast gar keine Wirkung hervorbrachten, während sein Begleiter nach 6 Stück sehr heftige Zufälle bekam, von denen er erst am dritten Tage befreit wurde (vrgl. Jahresb. 1869 S. 509).

Popp fand in den unreifen Ricinussamen einen Gehalt von 3,5 bis 3,8 Procent Stickstoff und glaubt daher annehmen zu dürfen, dass sie eine organische Base enthalten und dass das officinelle

Oleum Ricini seine purgirenden Wirkungen nicht dem Oele selbst, sondern einem geringen Gehalt an jener Base verdanken. (Der Gehalt an Stickstoff kann aber eben so gut dem Albumin in den Samen angehören!)

Die Ansicht, dass das fette Oel nicht selbst, sondern ein darin aufgelöster Körper die purgirenden Wirkungen des Ricinussöls ausübe, ist schon häufig viel beweisender, aber ebenfalls nicht erklärend ausgesprochen worden, so namentlich (Jahresber. für 1847 S. 191) in Folge der Erfahrung, dass das mit Alkohol aus dem Samen ausgezogene Oel eine ungefähr 4 Mal so starke Wirkung besitzt, wie das gewöhnliche durch Auspressen davon gewonnene Oel. Imgleichen haben (Jahresb. für 1865 S. 174) sich 2 Ricinussamen eben so wirksam gezeigt, wie 30 Grammen gepresstes Ricinussöl, zu deren Gewinnung doch eine um Vieles grössere Anzahl von den Samen erforderlich ist, indem diese (mit der Schale berechnet) nach Mayet (Jahresb. für 1854 S. 57) durch Pressen je nach ihrer Grösse nur 20 bis 26 Procent Oel liefern, und endlich besitzt auch das in Verona etc. (Jahresb. für 1866 S. 307) durch Auspressen erhaltene Ricinusöl einen ungleich milderen Geschmack und eine entsprechend schwächere Wirkung, wie das anderswoher.

Dass die Ricinussamen sehr giftige Wirkungen hervorrufen können, ist nicht mehr neu, namentlich sind darüber im Jahresberichte für 1866 S. 433 und für 1869 S. 509 mehrseitige neuere Erfahrungen mitgetheilt worden, und in dieser Beziehung handelt es sich offenbar noch um die sehr wichtigen Nachweisungen, ob die giftigen und purgirenden Wirkungen von einerlei Körper oder von 2 verschiedenen Bestandtheilen herrühren, ob ferner in beiden Fällen, wie fast aus Popp's Angaben hervorzugehen scheint, die Samen im unreifen Zustande von dem einen oder eventuell von beiden Bestandtheilen viel mehr und event. in einem ungleichen Verhältnisse enthalten, wie die reifen, und endlich welchen Einfluss sowohl die vielen Varietäten von Ricinus communis als auch die ungleichen klimatischen und terrestrischen Verhältnisse auf dieselben in den vielen Ländern ausüben, worin sie bekanntlich angebaut werden. — Das von Tuson (Jahresb. für 1864 S. 102) angeblich sowohl in den Samen als auch in dem käuflichen Ricinusöl gefundene

Ricinin schien darüber keine Aufklärung gewähren zu können, indem 2 Gran (=0,12 Grammen) davon bei einem Kaninchen keine bemerkbare Wirkung hervorbrachten. Dieser Körper scheint nun aber zufolge einer neuen experimentellen Nachprüfung von Werner (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 33) doch zu existiren, allein keine organische Base zu seyn, indem derselbe dabei statt dessen, sonderbarer Weise, ein Salz von Magnesia mit einer neuen organischen Säure erhalten hat, ohne aber dieser letzteren einen sie kennzeichnenden Namen zu geben, der auch nicht leicht zu finden seyn dürfte, da von „Ricinus" abzuleitende Namen bereits für die fetten Säuren des Oels gebräuchlich sind, und könnte man

sie, wenn sie bestätigt werden sollte, zweckmässig durch Umsetzung der Silben wohl nur

Niricinsäure nennen. — Werner befreite, nach Tuson's Vorschrift, 30 Pfund italienische Ricinussamen durch scharfes Pressen von fettem Oel, zog den zerriebenen Presskuchen mehrere Male nach einander im Wasserbade einige Stunden lang digerirend mit Wasser aus, verdunstete die vermischten und geklärten Auszüge auf einem Wasserbade bis zur Extractconsistenz, behandelte dieses Extract wiederholt mit 70procentigem Weingeist, destillirte von den vermischten und filtrirten Lösungen auf einem Wasserbade den Alkohol ab und stellte das rückständige Liquidum nach noch weiterem Verdunsten ruhig. Nach einigen Tagen hatte sich dann eine ansehnliche Menge von kleinen Krystallen daraus abgeschieden, welche aus dem braunen extractartigen Liquidum aber nur dadurch gut zu isoliren waren, dass dasselbe mit einer Mischung von 70procentigem Alkohol und Aether zweckmässig verdünnt und in einem cylindrischen Gefässe ruhig gestellt wurde; nach mehreren Stunden hatten sich die Krystalle darin zu Boden gesetzt, die Mutterlauge konnte nun davon abgegossen und durch dieselbe Mischung von Alkohol und Aether, worin sich die Krystalle nicht löslich zeigten, wieder ersetzt werden, und wurde dieses decanthirende Waschen mit der Mischung von Alkohol und Aether noch einige Male wiederholt, so konnten die Krystalle auf einem Filtrum gesammelt und durch Auflösen in 38procentigem Spiritus, Behandeln der Lösung mit Thierkohle, Filtriren und Verdunsten rein erhalten werden, worauf sie folgende Eigenschaften besassen:

Sie sind weisse, feine, vierseitige Prismen, welche salzig bitter schmecken, sich in Wasser und schwachem Alkohol leicht, aber in 90procentigem Alkohol schwer und sowohl in Aether als auch in Benzin nicht lösen. Die Lösung in Wasser reagirt neutral. Concentrirte Schwefelsäure löste sie ohne Färbung, aber Kalibichromat färbte die Lösung grün. Verdünnte und concentrirte Salpetersäure lösten sie ohne Entwickelung rother Dämpfe auf, und beim Verdunsten liess die Lösung weisse seideglänzende Krystalle zurück. Salzsäure löste die Krystalle leicht und ohne Färbung auf, und Platinchlorid fällte diese Lösung nicht, aber beim Verdunsten erzeugten sich Octaeder, Tetraeder und deren Combinationen, auch lieferte die Lösung in Salzsäure mit Quecksilberchlorid langsam eine kleine Menge gelblicher Krystalle. Beim Erhitzen der Krystalle mit Kalihydrat entwickelte sich kein Ammoniak, und durch Erhitzen mit Kalium konnte keine Cyanbildung hervorgebracht werden, in Folge dessen der von Tuson angebene Gehalt an Stickstoff wohl von fremden Beimischungen abhängig gewesen ist, aber im Uebrigen stimmen diese Verhältnisse sämmtlich mit den von Tuson angegebenen überein. Werner stellte jedoch dann noch die folgenden Versuche mit den Krystallen an:

Beim Erhitzen auf einem Platinblech verkohlten sie und liessen nach dem Verglimmen der Kohle einen weissen feuerbeständigen Rückstand, welcher bei weiterer Untersuchung sich als

Magnesia zu erkennen gab, worin mittelst eines Spectral-Apparats auch Kali bemerkt werden konnte, dessen Menge sich aber bei einer genauen quantitativen Bestimmung zu der der Magnesia wie 3,634 : 96,366 verhielt und daher als den Krystallen eigentlich nicht angehörig und als Verunreinigung derselben betrachtet und nicht weiter berücksichtigt wurde.

In Folge dieses Resultats hielt sich Werner nun berechtigt, die Krystalle für ein Salz von Magnesia mit einer neuen organischen Säure zu erklären, welches wir bis auf Weiteres

Niricinsaure Magnesia nennen wollen, und er schritt daher dann zunächst zur Elementar-Analyse derselben. Zwei nach einander ausgeführte Analysen lieferten Zahlenwerthe für die Bestandtheile, nach denen er für das Salz die Formel $\mathrm{C}^{11}\mathrm{H}^{20}\mathrm{O}^{16}\mathrm{Mg}^{2} + 6\mathrm{H}^{2}\mathrm{O}$ (nach unserer Schreibweise $= \dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}^{4} + \mathrm{C}^{22}\mathrm{H}^{40}\mathrm{O}^{16} + 12\mathrm{HO}$) berechnet, mit der auch jene gut übereinstimmen, die aber doch ein eigenthümliches Ansehen hat.

Die organische Säure selbst hat Werner aus dem Salz nicht isolirt und dann im freien Zustande characterisirt, aber er hat mit der Lösung ihres Magnesiasalzes in Wasser noch folgende auf sie gerichtete Reactionen ermittelt und mitgetheilt:

Chlorcalcium fällte die Lösung nicht, selbst nicht beim Erhitzen und Zusetzen von Alkohol.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkte darin nur eine schmutzig graue Trübung.

Essigsaures Bleioxyd rief in der Lösung weder eine Trübung noch Niederschlag hervor.

Salpetersaures Silberoxyd gab nur einen unbedeutenden weissgelben Niederschlag.

Barytwasser schied aus der Lösung nur die Magnesia ab, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit konnte kein *krystallisirtes* Barytsalz erhalten werden, in Folge dessen Werner die beabsichtigte Isolirung der freien Säure daraus aufgab, und wegen jener Reactionen folgert er wohl richtig, dass die Säure weder Citronensäure, noch Weinsäure noch Aepfelsäure seyn könne.

Als Werner sich dann in der älteren Literatur umsah, um zu erfahren, was bereits über die Natur des wirksamen Bestandtheils im Ricinussamen und über den Sitz desselben darin bereits bekannt sey, stiess er in den Angaben von Soubeiran, Bower, Schleiden, Guibourt, Boutron & Henry, Mialhe und Cassagne auf bedeutende Differenzen, und er versorgte daher die Doctoren Wolfring und Dobieszewsky mit verschiedenen Arzneiformen von Ricinussamen, um damit an Menschen und Hunden physiologische Versuche anzustellen, aus denen wiederum ganz entschieden hervorgeht, dass das Ricinusöl selbst nicht die purgirenden Wirkungen besitzt, sondern einem anderen davon nur theilweise aus der Samensubstanz aufgenommenen Bestandtheile verdankt, dass dieser ferner kein Harz betrifft, wie Soubeiran angegeben hat, und dass derselbe auch nicht erst bei der Behandlung der Samen gebildet wird, und flüchtig ist, wie Bower aus

seinen Versuchen gefolgert hatte. Man fand nämlich, 1) dass eine Emulsion von dem Samen unverhältnissmässig kräftiger wirkt, wie das daraus durch Pressen abscheidbare Oel, 2) dass zerstampfte und mit 90procentigem Alkohol oder mit Aether oder mit Benzin erschöpfte Samen noch fast eben so kräftig wirken, wie vorher, und dass endlich die zerstampften und durch 90procentigen Alkohol erschöpften (dadurch also auch von fettem Oel befreiten) Samen mit *kaltem* Wasser einen kräftig purgirend wirkenden Auszug geben, aber nicht, wenn man sie mit *heissem* Wasser auszieht oder wenn man den kalten Auszug zum Extract verdunstet und dieses wieder auflöst, woraus klar folgt, dass der wirksame Bestandtheil durch den Einfluss von Wärme zerstört wird (woraus wiederum auch hervorgeht, dass zu der Bereitung des oben erwähnten „Oleum Ricini alcoholicum" ein viel schwächerer Alkohol als von 90 Proc. angewandt wird, weil es sonst nicht 4 Mal so stark wirken könnte, als das gepresste Oel, wie solches auch der folgende Versuch von Werner darlegt). Nachdem nämlich derselbe durch vorstehende Versuche gefunden hatte, dass der wirksame Bestandtheil von 90procentigem Alkohol nicht, aber von kaltem Wasser leicht und unverändert gelöst werde, versetzte er einen aus dem zerstampften und mit 90procentigem Alkohol von Oel etc. erschöpften Samen mit kaltem Wasser bereiteten Auszug mit 90procentigem Alkohol, um dadurch das Wirksame ausgefällt zu erhalten und dasselbe dann als einfaches Präparat für eine medicinische Anwendung empfehlen zu können; allein bei der physiologischen Prüfung zeigte sich der dadurch entstandene Niederschlag als ganz unwirksam (der Alkohol hatte also wohl nur Gummi und Eiweiss niedergeschlagen, aber, durch das Wasser verdünnt, den wirksamen Körper in der Flüssigkeit zurückgelassen). Als ferner Werner den kalt mit Wasser bereiteten und wirksamen Auszug (anstatt mit 90procentigem Alkohol) durch basisch essigsaures Bleioxyd völlig ausfällte, zeigte sich die abfiltrirte und durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreite Flüssigkeit ebenfalls ganz wirkungslos (der wirksame Bestandtheil war also durch den Bleiessig mit ausgefällt worden). Wie leicht zersetzbar der wirksame Bestandtheil ist, ergibt sich endlich aus einem Versuch, bei welchem Werner einen wirksamen Auszug mit Wasser im Vacuo über Schwefelsäure verdunsten liess und ein Extract zurückbehielt, welches ganz wirkungslos war. — Die Samenschalen zeigten keine Wirkung und das Wirksame muss also in den Kernen seinen Sitz haben.

Schliesslich bereitete Werner aus 1 bis 2 Drachmen zerquetschter Ricinussamen mit 2 Unzen *kaltem* Wasser einen Auszug, welcher dann nach den Versuchen von Dobieszewsky löffelweise genommen einige schmerzlose Ausleerungen bewirkte. Der allgemeinen Anwendung dieses sonst geschmacklosen und billigen Abführungsmittels steht nach Werner nur der Uebelstand entgegen, dass es bei einigen Personen auch brechenerregend wirkt.

Mit der rein isolirten niricinsauren Magnesia sind keine pharmacologischen Versuche angestellt, und ob sie das Wirksame der

Ricinussamen ist, scheint Werner wohl anzunehmen, hat solches aber nicht entschieden ausgesprochen und daher uns nach den vorstehenden pharmacologischen Versuchen mit verschiedenen Arzneiformen zu beurtheilen überlassen. Die Annahme, dass dieses Salz das Wirksame im Ricinussamen wohl seyn könne, hat gerade nichts Ungereimtes, indem bekanntlich alle Magnesiasalze purgirend wirkend, aber es bleibt darüber doch noch Manches unklar, und als allgemeine Resultate können wir bis auf Weiteres wohl nur erst annehmen, 1) dass das Wirksame nicht dem Oel zukommt, 2) dass es in starkem, wenigstens 90procentigen Alkohol unlöslich ist, 3) dass es sich leicht in Wasser löst, 4) dass es ausserordentlich leicht veränderlich ist und zerstört wird (ein Verhalten, was mit der oben angegebenen Bereitung des Ricinins [niricinsauren Magnesia] im Widerspruch zu stehen scheint!), und 5) dass es je nach der Bereitungsweise nicht allein in sehr ungleicher Menge in das käufliche Oel gelangt, sondern auch durch verschiedene Reinigungsweisen (Jahresb. für 1857 S. 157 und für 1864 S. 212 und für 1866 S. 307) mehr oder weniger theils zersetzt und theils unzersetzt wieder daraus entfernt werden kann, wodurch die vielseitigen Beobactungen über ungleiche Wirkung ihre Erklärungen finden.

Diosmeae. Diosmeen.

Esenbeckia febrifuga Mart. Nach einer geschichtlichen Einleitung über diese Diosmee und deren Rinde, welche schon lange nur noch *Esenbecksrinde* genannt wird, hat Apotheker Carl am Ende (Archiv der Pharmacie CXCIII, 112—136) die letztere pharmacognostisch beschrieben und die Resultate der mit ihr unter Ludwig's Mitwirkung begonnenen und darauf in Rio Janeiro allein fortgesetzten chemischen Analyse mitgetheilt, wozu er dieselbe von Cl. Marquart in Bonn mitgetheilt erhalten hatte, von dem auch diese Rinde herstammte, welche zuletzt Winckler (Jahresb. für 1843 S. 112 und für 1845 S. 58) schon vor vielen Jahren chemisch untersuchte mit Resultaten, welche seit der Zeit doch immer noch eine weitere und genauere Verfolgung wünschenswerth erscheinen liessen.

Die erhaltene Rinde bestand aus 1 bis 2 Zoll langen, 1/2 bis 1 Linie dicken und 1/4 bis 1/2 Zoll breiten (gerollten oder rinnenförmigen?) Stücken von einer specifischen Schwere, dass sie selbst nach wiederholtem Ausziehen mit Alkohol noch in Wasser untersinken. Die etwas warzige *Aussenrinde* wird von einer je nach dem Alter ungleich starken Korkschicht gebildet, welche, namentlich bei älteren Stücken, auch in der Farbe der der echten Angosturarinde ähnlich erscheint; bei dünneren Stücken schimmert die Innenrinde schon durch, welche bei allen Stücken aber leicht durch Abkratzen der Korkschicht hervortritt. Aussen auf der Korkschicht zeigen sich auch bis zu Rissen ohne erhobene Ränder ausgebildete Längsstreifen. Die *Innenrinde* ist roth- bis caffeebraun, selten mit anhaftenden gelblichweissen Holzsplitterchen auf

der Innenseite. Von dieser Innenrinde (Bast) lassen sich häufig bei älteren Stücken dünne, aber etwas breitere Splitter abreissen, welche Splitterung sehr fein auf dem Bruche auftritt, und ist die Innenseite der Rinde dem Verlauf der Bastbündel folgend erhaben gestreift. Diese zuweilen massig vereinigten Bastbündel sind auf einem glatten Querschnitt, den sie fein parallelstreifig marmoriren, schon mit blossen Augen zu erkennen. Unter einem Mikroscop erscheint die Aussenrinde aus mehreren Reihen von tangential gestreckten, fast viereckigen und sehr regelmässig gelagerten Zellen gebildet, welche jedoch nach innen zu nicht ganz scharf begrenzt abschneiden. Die übrige Rinde erscheint dagegen aus 2 sehr genau characterisirten und gegen einander abgrenzenden Zellenarten erzeugt, von denen die äusseren in tangential gestreckten Reihen gelagert, die anderen dagegen ihre Hauptrichtung senkrecht haben; die letzteren bilden die Hauptmasse der inneren Schicht, sind aber tangential durchaus nicht so gegen die äusseren abgegrenzt; dass man in dieser Richtung zwei besondere Schichten aus ihnen unterscheiden könnte, sie gehen vielmehr auf den verschiedenen Schnitten sehr unregelmässig und allmälig in einander über. Jene tangential gestreckten und im Ganzen bedeutend grösseren Zellen schliessen besonders viele Intercellularräume zwischen sich ein und zeigen sich auf dem tangentialen Längsschnitt fachartig zwischen die anderen eingelagert und trennen, indem sie sich oft nach Innen zu verschmälern, endlich die Bastgruppen. Die anderen kleinen Zellen, welche nach aussen zu sehr kurz und mit oft noch zur Wand senkrechten Querwänden versehen sind, werden nach innen zu länger und oft spitz zulaufend. Zugleich wie die Bastzellen in Bündel gelagert communiciren diese Bündel in vielfachen Verästelungen so mit einander, dass durch diese, ganz gleichartig bei den Bastzellen auftretende Lagerung, eine ganz eigenthümliche Aehnlichkeit zwischen diesen beiden Geweben zu Stande kommt. Steinzellen fehlen der Esenbecksrinde ganz.

Die ersten chemischen Versuche mit dieser Rinde rühren von Gomez und Buchner her; der erstere wollte darin *Cinchonin* gefunden haben und der letztere, welcher das Cinchonin darin nicht entdecken konnte, glaubte dafür eine eigenthümliche organische Base, welche er *Esenbeckin* nannte, erkannt zu haben, deren sichere Nachweisung und Characterisirung er aber nicht verfolgte, und welche N. v. Esenbeck bald darauf nach einigen Versuchen mit der Rinde vielmehr für ein Subalcaloid (Bitterstoff) zu halten geneigt war, wiewohl er darüber auch nichts Klares zu ermitteln vermochte. Als wesentliche Bestandtheile fand endlich Winkler

Esenbeckin (farbloser, krystallisirbarer Bitterstoff),
Amorphen und gelblichen Bitterstoff, und
Chinovasäure.

An diese Untersuchung schliesst sich nun nach einem Zeitraum von 25 Jahren die neue von C. am Ende. Derselbe hat ungeachtet seiner sorgfältigen und in alle Einzelheiten eingehenden Untersuchung die Chinovasäure, deren Vorkommen in dieser Rinde

auch schon früher von Buchner in Zweifel gezogen worden war, nicht darin auffinden können, statt derselben aber eine andere, derselben in mancher Beziehung wohl ähnliche, aber doch bestimmt davon verschiedene Säure gefunden. Da jedoch dieselbe noch nicht zur völligen Isolirung und zeitgemässen Characterisirung gekommen ist, so kann ich hier wegen derselben nur auf die Abhandlung verweisen.

Auf einem umständlichen und zu einem kürzeren Auszug nicht klar genug dargestellten Wege scheint C. am Ende dagegen das

Esenbeckin in mikroscopischen strahlig gruppirten Krystallen erhalten zu haben, von denen er angibt, dass sie stickstoffhaltig seyen, alkalisch reagirten und mit Salzsäure ein in schönen octaedrischen Krystallen anschiessendes Salz lieferten, und dass sie sich demnach als eine organische Base darstellten, zu deren Elementar-Analyse ihm in Rio de Janeiro alle Hülfsmittel fehlten. Er gibt ferner an, dass diese Base höchst zerfliesslich, also in Wasser sehr leicht löslich sey und sich in Berührung mit der Luft sehr rasch zersetze. Durch concentrirte Schwefelsäure soll das Esenbeckin schön dunkelbraun, durch Schwefelsäure und Salpetersäure schwarzroth und durch Schwefelsäure mit Kalibichromat vorübergehend violett gefärbt werden.

Ausser dieser Base und der noch fraglichen Säure hat C. am Ende in der Esenbecksrinde noch gefunden

Zwei nahestehende harzartige Substanzen,
Chlorophyll,
Traubenzucker,
Gummi und Pektin.

Die Esenbecksrinde ist meines Wissens nirgends in Europa in medicinischer Anwendung und daher auch nicht im Handel, dürfte aber, wo sie hinreichend zugänglich wäre, nach Vorstehendem zu urtheilen, bei einer guten Untersuchung ganz interessante Resultate ergeben.

Juglandeae. Juglandeen.

Juglans regia. In der grünen Schale der Wallnüsse hat Phipson (Compt. rend. LXIX, 1372) einen neuen Bestandtheil gefunden und

Regianin genannt. Derselbe krystallisirt in gelben langgestreckten Octaedern oder Nadeln, löst sich wenig in Wasser, aber leichter in Alkohol und Benzol, und verwandelt sich in wenigen Stunden in eine schwarze amorphe Säure, welche er

Regiansäure nennt und nach der Formel $C^6H^{12}O^7$ zusammengesetzt fand. Dieselbe löst sich in Alkalien mit prachtvoller Purpurfarbe auf, und bildet mit Bleioxyd ein braunviolettes Salz $=\dot{P}b + C^6H^{12}O^7$. — Diese Regiansäure ist es offenbar, welche bekanntlich alle Gegenstände rasch und dauerhaft schwarz färbt, welche mit dem Regianin enthaltenden Saft der Wallnussschalen befeuchtet werden.

Diese Angaben schliessen sich an die im vorigen Jahresberichte S. 129 nach Phipson mitgetheilten an.

Burseraceae. Burseraceen.

Icica Abilo (Padre Blanco). Ein Ungenannter hat der „Pharmaceutischen Zeitung, Bunzlau 1870, Nr. 90 S. 539“ aus *Manilla* die Mittheilung gemacht, dass der so wenig bekannte und den Burseraceen angehörige *Abilobaum*, Icica Abilo, es sey, von dem in der Provinz *Batangas* das

Elemiharz gewonnen werde und dass die Erndte davon ausserordentlich reichhaltig sey. Man soll die anfangs sehr weiche Harzmasse nur sehr mangelhaft reinigen und in Blätter verpacken, um sie dann an Chinesen zu verkaufen, welche sie durch europäische Handelshäuser nach Europa, besonders nach England exportiren. Dieses Elemi betrifft also wohl das sogenaunte *Manilla-Elemi* des Handels. Hoffentlich gibt der Ungenannte noch speciellere Nachrichten darüber. Derselbe erwähnt nur noch, dass das Holz dieses Baums sehr hart sey und auf den Philippinen technisch benutzt werde, dass man ferner die Wurzel desselben gegen Schwindsucht gebrauche, und schliesslich fügt er noch die ungenaue botanische Beschreibung von Padre Blanco hinzu.

Boswellia floribunda. In ähnlicher Weise wie Flückiger (Jahresb. für 1864 S. 108), aber viel weiter und bis zur Bibel (Exodus XXX, 34—36) zurückgehend, hat Birdwood die Geschichte, Herkunft und Ursprung des *Weihrauchs* (Herodot's *Frankincense*) studirt und eine ausgezeichnete Monographie darüber bearbeitet, welche in den „Transactions of the Linnean Society XXVII, 111—148“ abgedruckt worden ist, und woraus Hanbury einen sehr umfassenden Auszug in dem „Pharmaceutical Journ. and Transact. 3 Ser. I, 163—167“ mitgetheilt hat. Die sehr interessante Geschichte gestattet keinen kürzeren Auszug und muss daher in den citirten Zeitschriften eine genauere Kunde davon genommen werden. Aber ich hebe hier aus der Abhandlung hervor, 1) dass Birdwood 5 Arten von der Gattung Boswellia aufstellt, nämlich

1. *Boswellia Carterii* als eine neue von ihm unterschiedene Boswellie, welche Colebrooke's *Boswellia thurifera* zu betreffen scheint, und welche in den Gebirgen von Soumali in Afrika und von Hadramant in Arabien einheimisch ist.

2. *Boswellia Bhau-Dajiana* eine ebenfalls von Birdwood neu aufgestellte Art, welche in den Gebirgen von Somauli in Afrika vorkommt.

3. *Boswellia papyrifera* Rich. (Amyris papyrifera Del. und Plösslea floribunda Endl.), welche in Senaar, Soudan, Gondar und in den Thälern zwischen Taccaze und Mareb ihre Heimath hat.

4. *Boswellia thurifera* Colebrooke (Boswellia serrata und B. glabra Roxb.). Auf den Gebirgen des tropischen Indiens bei Oude, Rohilkund, Behar, Concan, Kattyawar und Khandeish. Es existiren davon 2 Spielarten. Und

5. *Boswellia Frereana*. Ebenfalls neu von Birdwood aufaufgestellt. In den Kalkstein-Gebirgen bei Bundah Murayha. —

Diese 5 Boswellia-Arten sind von Birdwood botanisch characterisirt, und die 3 von ihm neu aufgestellten auch mit Abbildungen begleitet worden.

Und 2) dass der Weihrauch des europäischen Handels von Somauli exportirt und hauptsächlich von der Boswellia Carterii, theilweise aber auch von der Boswellia Bhau-Dajiana gewonnen wird. Wir nennen das Product davon bekanntlich *Olibanum arabicum*, während er in seiner Heimath *Laban Sheheri* (Luban Shahar ree? — Jahresb. für 1852 S. 83 f.) genannt wird.

Endlich erklärt Birdwood es als ganz unbekannt, dass von der Boswellia thurifera in Indien und von der Boswellia papyrifera in Abyssinien der Weihrauch für den Handel eingesammelt werde, wiewohl beide Bäume sehr harzführend seyen. — Diese Nachweisung dürfte nun wohl als endgültig angenommen werden können.

Caesalpineae. Caesalpineen.

Copaifera. Seit seiner früheren Beschäftigung (Jahresb. für 1864 S. 112) mit der Prüfung des *Copaivabalsams* hatte Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 296) wiederum mehrfach Gelegenheit, diesen Balsam zu untersuchen und seine Güte zu beurtheilen, und dabei nur 2 Verfälschungs-Objecte in der einen oder anderen Probe sicher zu constatiren, nämlich Terpenthin (wahrscheinlich venetianischen) und Sassafrasöl (vergl. Jahresb. für 1867 S. 163), durch folgende Reactionen:

Zur Prüfung auf *Sassafrasöl* bringt man etwa 1 C.C. des verdächtigen Balsams in eine Proberöhre, fügt 2 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure $=\dot{H}\dddot{S}$ hinzu, schüttelt gut durch einander und lässt erkalten. Nun verdünnt man die Masse unter zweckmässigem Bewegen gleichförmig mit 20 C.C. Alkohol, erhitzt zum Sieden und stellt dann ruhig; ist nun Sassafrasöl vorhanden, so erscheint die anfangs dunkel braunrothe Flüssigkeit nach 5 bis 10 Stunden bedeutend dunkler mit einem Stich in's Violette, ähnlich einem dunklen Kirschsafte (vergl. den Art. „Oleum Sassafras" weiter unten in diesem Bericht).

Reiner Copaivabalsam gibt mit der doppelten Volummenge reiner concentrirter Schwefelsäure auch wohl unter Selbsterhitzung ein dunkel braunrothes Gemisch, aber nach dem Erkalten bekommt man mit dem Alkohol eine milchig trübe, grau gelbliche oder blass röthlich gelbe Flüssigkeit, die beim Erhitzen gelb und klar wird, während sich auf dem Boden der Proberöhre eine Harzmasse ansetzt.

Die Verfälschung mit *Terpenthin* ist Hager häufiger vorgekommen, seltener mit Terpenthinöl, welches schon durch den Geruch erkannt werden kann, wenn man 2 bis 4 Tropfen des verdächtigen Balsams auf weisses Löschpapier fallen lässt und dieses dann vorsichtig erwärmt, so dass davon keine auffallende Dämpfe aufsteigen, aber bei einer Verfälschung mit Terpenthin ist diese Probe unzuverlässig, und um diesen darin zu erkennen, bringt man 5 bis 6 Tropfen Wasser in ein kleines Abdampfschälchen,

fügt 5 bis 7 C.C. des verdächtigen Balsams hinzu und rührt so viel präparirte Bleiglätte hinein, dass daraus eine dicke und kaum fliessende Masse entsteht. Aus dieser Masse entwickelt sich dann bei +20 bis 25° vorwiegend der specifische Geruch nach Terpenthinöl, selbst wenn der Balsam noch unter 10 und bis 5 Procent Terpenthin enthält. Wie es scheint, so gibt diese Probe ein annähernd quantitatives Resultat, wenn man 5 Grammen des ververdächtigen Balsams mit 8 bis 10 Tropfen Wasser und 15 Grammen Bleiglätte in einem Porcellanschälchen gut vermischt, das Gemisch im Sandbade 1/4 Stunde lang erwärmt und dann noch mehrere Stunden lang mit 90procentigem Weingeist bei + 30° macerirt, die Alkohollösung abfiltrirt und verdunstet, wobei von den 5 Grammen des reinen Balsams nur 0,2 bis 0,3 Grammen eines trocknen harzigen Rückstandes bleiben, der mit Kalilauge erwärmt und filtrirt ein Filtrat liefert, das mit Schwefelammonium keine oder nur kaum bemerkbare Reaction auf Blei gibt. Bei Gegenwart von Terpenthin enthält dagegen der weingeistige Verdampfungsrückstand etwa 3/4 des dem Copaivabalsam zugemischten Terpenthinharzes in Verbindung mit Bleioxyd, und gibt derselbe daher beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge eine Lösung, welche nach dem Filtriren durch Schwefelammonium einen bedeutenden schwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt. Diese Prüfung gründet sich mithin auf Hager's Erfahrung, dass die Verbindung des Terpenthinharzes mit Bleioxyd in Alkohol löslich ist, während die von dem Copaivaharze mit Bleioxyd sich nicht darin auflöst, und Hager wünscht, dass diese Prüfung- und Bestimmungsweise auch von Anderen einmal versucht und eventuell bestätigt werde.

Die Farbenreactionen, welche sowohl die verschiedenen Sorten von *Copaivabalsam* als auch der sogenannte *Gurjunbalsam* nach Flückiger's Prüfungsweise mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter Beihülfe von Schwefelkohlenstoff geben, werden weiter unten in der Pharmacie bei „Oleum Valerianae“ besprochen vorkommen.

Papilionaceae. Papilionaceen.

Myroxylum Pereirae. Mit dem bekanntlich in den letzteren Jahren sehr zugenommenen Gebrauch des *Perubalsams* scheint auch eine Verfälschung desselben häufiger versucht zu werden. Nach Hennig (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 121) werden dabei insbesondere *fette Oele* und *Copaivabalsam* angewandt und nun die dadurch resultirende hellere Farbe durch *Asphalt* wieder dunkler gemacht. Für die Prüfung schüttelt er den Balsam zunächst mit dem vierfachen Volum Benzin, welches wie Hager (Jahresb. für 1865 S. 75) damit und mit Petroleumäther gezeigt hat, nur das Cinnamein aufnimmt. Die Lösung desselben darin hat vom echten Balsam nur eine gelbliche Farbe, fällt dieselbe aber braun aus, so kann daraus schon auf Asphalt geschlossen werden. Das Benzin löst aber auch etwa zugesetzten Copaivabalsam mit auf und kann derselbe schon durch den ihm eigenthümlichen Geruch

erkannt werden, wenn man das Benzin von der Lösung auf einem Uhrglase wegdunsten lässt, indem das Cinnamein, welches allein nur zurückbleiben sollte, bekanntlich einen nicht sehr starken, aber höchst lieblichen Geruch besitzt. Setzt man ferner zu dem von Benzin befreiten Cinnamein einige Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure = $\dot{H}\ddot{\bar{S}}$, so färbt es sich kirschroth, enthält es aber auch nur eine sehr geringe Menge von einem Harz, Copaivabalsam etc., so färbt es sich gelbbraun, und nach einiger Zeit erkennt man violette Streifen auf braunem Grunde. Reines Cinnamein erzeugt mit der Schwefelsäure eine gleichförmige Masse, bei Gegenwart von Copaivabalsam bildet sich eine bläuliche Haut.

Setzt man ferner zu 3 Grammen des zu prüfenden Balsams in einer kleinen Reibschale unter beständigem Umrühren 5 Grammen rauchender Salpetersäure, so erhält man nach beendigter Reaction ein braunes schmieriges Gemisch, und reibt man damit 30,3 Grammen Wasser allmälig zusetzend gut durch einander, so erzeugt sich, wenn der Balsam rein war, ein trübes, gelbes emulsives Gemisch, worin kleine braune schmierige Klümpchen umherschwimmen, welche sich erst nach längerer Zeit zu grösseren vereinigen, während ein mit Ricinusöl verfälschter Balsam das Wasser durchaus klar lässt, und die Balsammasse bildet grosse zusammenhängende Klumpen, deren Consistenz je nach der Menge des vorhandenen Ricinusöls weicher oder fester, salbenartiger ist. Durch die bei der Einwirkung der Salpetersäure auftretende salpetrige Säure wird nämlich das Ricinelain in das feste Ricinelaidin verwandelt, welches letztere durch sein Erstarren das Zusammenkleben der Masse bewirkt, wodurch dieselbe verhindert wird, sich mit dem Wasser zu emulgiren.

Beide Proben gaben nach Hennig so augenfällige Phänomene, dass der, welcher sie nur einmal neben einander gemacht hat, niemals irren kann.

Eben so hat auch Schwabe (Archiv der Pharmacie CXCII, 242) einen Perubalsam erhalten, den er wegen seiner auffallenden Dünnflüssigkeit zu prüfen Veranlassung fand, wobei er sich entweder mit Ricinusöl oder mit Copaivabalsam verfälscht herausstellte. Durch Zusammenreiben von 1 Gramm des Balsams mit 4 bis 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure bekam er nämlich eine violett gefärbte schmierige Masse, während er unter denselben Umständen aus seinem noch vorräthigen dickflüssigen Perubalsam eine zähe knetbare graubraune Masse erhielt, die sich nach dem Erkalten mit dem Pistill ganz aus dem Mörser aufheben liess und fast Pillenconsistenz besass. Die Schwefelsäure verwandelt nämlich das zu 69 Proc. im echten Perubalsam vorkommende Cinnamein in Harz, welches die härtere Consistenz der Masse bewirkt, während dieselbe bei Gegenwart von Ricinusöl oder Copaivabalsam weicher und salbenartiger ausfallen muss.

Diese einfache Probe hat Schwabe immer stichhaltig befunden, verweist aber Behuf einer specielleren Prüfung auf die vorhergehenden Angaben von Hennig.

Cyclopia genistoides. Im Jahresberichte für 1868 S. 146 habe ich neuere Angaben über die unter dem Namen *Honigthee* und *Birsthee* auf dem Cap gebräuchlichen Blätter dieser Papilionacee mitgetheilt und dabei bemerkt, dass sie nicht mit den *Busjes Thea* bekannten Blättern von anderen Cyclopia-Arten und von der Leyssera tenella verwechselt werden dürften. Hierher scheinen auch die Blätter zu gehören, welche Church (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 732) als von der bisher noch nicht erwähnten

Cyclopia Vogeili entnommen chemisch untersucht hat und worin Derselbe eine neue Säure von der Formel $C^{14}H^{16}O^{8}$ gefunden zu haben angibt, deren Lösung eine sehr starke Fluorescenz zeigen soll. Am citirten Orte ist weiter nichts darüber angegeben worden.

Indigofera tinctoria. Die durchaus künstliche Erzeugung von *Indigblau* ist endlich thatsächlich gelungen, aber durch Behandlung von Materialien, die den Indigo aus der genannten und anderen Indigofera-Arten gerade nicht billiger machen können.

Nachdem alle früheren Bestrebungen misslungen waren und die Hoffnung zu einer künstlichen Erzeugung des Indigblaus fast aufgegeben zu seyn schien, wurde sie kürzlich aufs Neue durch eine Erfahrung von Baeyer & Emmerling (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 514) wieder belebt, indem es Denselben gelungen war, das Isatin $=C^{16}H^{10}NO^{4}$ durch eine Lösung von Phosphor in Phosphorchlorür zu Indigblau $=C^{16}H^{10}NO^{2}$ zu reduciren, mithin durch einfache Wegnahme von den 2 Atomen Sauerstoff, welche dasselbe bei einer oxydirenden Behandlung mit Salpetersäure zur Bildung von Isatin aus dieser Säure aufnimmt. Aber damit war natürlich noch keine radicale künstliche Erzeugung des Indigblaus gegeben. Hierzu haben nun Emmerling & Engler (am angef. O. S. 885) das sogenannte

Acetophenon oder *Methylketon* $=C^{16}H^{16}O^{2}$ vollkommen geeignet befunden, eines flüssigen Körpers, der überdestillirt, wenn man eine Mischung von benzoesaurem Kalk und essigsaurem Kalk zu gleichen Atomen der trocknen Destillation unterwirft. Dieser Körper siedet bei $+198^{\circ}$ und hat die Eigenschaft, wenn man ihn in kalte rothe rauchende Salpetersäure eintropft, ein

Mononitro-Acetophenon $=C^{16}H^{14}NO^{6}$ in zwei Modificationen hervorzubringen, einer krystallisirbaren und einer syrupförmigen. Vergleicht man nun die Formel dieses Körpers mit der des Indigblau's, so kann das letztere entstehen, wenn man aus jenem 4 Atome Sauerstoff und 2 Aequivalente Wasserstoff in Gestalt von Wasser und von Sauerstoff wegnimmt, und dieses ist nun den genannten Chemikern völlig geglückt, wenn auch noch sehr unvollkommen und demnach mit grossem Verlust.

Die Wegnahme der 2 Atome *Wasser* geschieht durch sehr vorsichtiges Erhitzen des Mononitro-Acetophenons in einer Porcellanschale, bis der Rückstand zu einer harten, aber zähen Masse

erstarrt. Dieselbe hat also schon die Zusammensetzung des Isatins, aber es wird nicht erwähnt, dass sie es wirklich ist.

Die Wegnahme der 2 Atome *Sauerstoff* geschieht nun endlich durch Erhitzen des entwässerten Products mit einer Mischung von 1 Theil Natronkalk und 9 Theile Zinkstaub in inniger Vereinigung damit, welche erreicht wird, wenn man 1 Theil des entwässerten Products in Chloroform auflöst, mit der Lösung 40 bis 50 Theile der genannten Reductionsmischung zu einem gleichförmigen dünnen Brei verreibt, davon das Chloroform völlig wegdunsten lässt, und die trockne Masse, welche nun schon den Geruch des Indigblaus besitzt, einer vorsichtigen Sublimation unterwirft, wobei sich das erzeugte Indigblau nun in den bekannten und für dasselbe so characteristischen violetten Dämpfen verflüchtigt, welche sich dann an kälteren Stellen condensiren.

Diese Sublimation ist sehr schwierig auszuführen, und es wird dabei immer sehr viel Indigblau zersetzt. Nachdem nun aber die Möglichkeit einer radicalen künstlichen Erzeugung des Indigblaus sicher erwiesen vorliegt, dürften anderweitige Versuche darüber wohl nicht lange auf sich warten lassen.

Eine neue Sorte von *Indigo aus Cochinchina* ist von Meyer (Polyt. Centralblatt 1870 S. 1146) untersucht worden. Sie bildet kleine, 3 bis 6 Grammen schwere, flache und offenbar durch Auspressen der noch feuchten Masse zwischen Tüchern erzielte Stücke, welche hellblau, porös und ziemlich specifisch leicht sind und an die Zunge kleben. Meyer fand darin nur 51,5 bis 52,2 Procent Indigblau, während die Guatamala-Indigsorten 55 bis 57,75 Proc. Indigblau enthalten. Während ferner diese letzteren Indigosorten nur 6,63 bis 11,34 Proc. Asche beim Verbrennen liefern, bekam Meyer aus dem neuen Cochinchina-Indigo 22,36 Procent Asche, welche hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk bestand, aber auch kohlensauren Kalk, Eisen, Thonerde, Magnesia, Natron, Blei, Kupfer und Kieselerde enthielt. Diese neue Sorte Indigo hat sich also nicht sehr vortheilhaft herausgestellt.

Mimoseae. Mimoseen.

Acacia Catechu. Die Bereitung der Sorte von *Catechu*, welche allein nur officinell ist, wird nach Angaben von Cl. Dumaine in Bengalen von Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XI, 495) in folgender Art mitgetheilt:

Man verwendet für die Fabrikation die sogenannte rothe Varietät dieser Acacie, fällt die Bäume so, dass ein 6 Zoll bis 1 Fuss hoher Stumpf stehen bleibt, aus dem dann wieder neue Bäume hervorschiessen. Die Stämme werden darauf von der Rinde befreit und das Holz zerkleinert, während man die Aeste meist nur als Brennholz verwendet. Zum Auskochen des zerkleinerten Holzes dienen irdene Gefässe, worin man Wasser bis zu 3/4 ihrer Höhe darauf giesst und zum starken Sieden bringt. Die Gefässe sind geneigt aufs Feuer gesetzt und an der niederen Randseite mit einem

grossen und rinnenförmig gebogenen Blatt versehen, auf welchem die Flüssigkeit beim Ueberkochen hinab und in ein kleineres daneben gestelltes Gefäss fliessen kann, um sie während des fortgesetzten Kochens immer wieder auf das Holz zurückzugiessen. In dieser Art wird mit dem Kochen fortgefahren, bis die Abkochung syrupdick geworden ist, worauf man sie abfliessen und in dem kleineren Gefässe noch 2 bis 3 Stunden lang weiter einkochen lässt. Man lässt das dicke Liquidum dann endlich auf Matten fliessen, die mit der Asche von Kuhmist überdeckt worden sind, mischt es damit und lässt völlig austrocknen. Die Fabrikation geschieht immer schon in den Wäldern, und selten benutzt man dazu das Holz von der weissen Varietät dieser Acacie.

Amygdaleae. Amygdaleen.

Cerasus acida. Die Rinde, Blätter und Früchte der sauren oder Weichselkirsche sind von Rochleder (Journ. für pract. Ch. CVII, 385 und CVIII, 436) untersucht worden.

In der *Rinde* fand er weder Amygdalin (mithin auch keine Blausäure und Bittermandelöl), noch Phloridzin, noch Citronensäure, dagegen 2 den Gerbestoffen sich anschliessende gefärbte Körper, wovon er den braunen *Fuscophlobaphen* $= C^{54}H^{52}O^{24}$ und den rothen *Rubrophlobaphen* $= C^{70}H^{68}O^{34}$ nennt, und welche mit dem Aescyl-Alkohol und dessen Derivaten im genetischen Zusammenhange stehen.

In den *Blättern* fand er dagegen *Amygdalin* (weil sie beim Destilliren mit Wasser sowohl Blausäure als auch Bittermandelöl lieferten, dieselben auch wohl schon, als aus dem ursprünglich vorhanden gewesenen Amygdalin entstanden, fertig gebildet), eine grosse Menge *Citronensäure* und eine kleine Menge *Quercetin*.

In den *Früchten* fand er endlich einen *rothen Farbstoff* $= C^{74}H^{100}O^{50}$, der ein Verwandlungsproduct von der Gerbsäure der unreifen und sehr herbe schmeckenden Früchte ist und ein Derivat des Aescylsäure-Aldehyds betrifft, und viele *Apfelsäure*, aber keine Citronensäure, welche erstere Rochleder daher als aus der letzteren in den Blättern entstanden betrachtet.

Der rothe Farbstoff in den Früchten erscheint Rochleder in vielen anderen Früchten, namentlich in denen von

Sambucus nigra vorzukommen und in allen diesen Früchten nicht aus Chlorophyll erzeugt zu werden, indem die reifen Fliederbeeren an Aether noch eben so viel Chlorophyll abgeben wie die unreifen.

b. Pharmacognosie des Thierreichs.

Classis: Mammalia.

Ordo: Bisulca s. Ruminantia.

Cervus Elaphus. Von der Ansicht ausgehend, dass das gegenwärtig gewöhnlich in dichten und langen Drehspänen im Handel vorkommende

Cornu Cervi raspatum s. tornatum wegen seiner rein weissen Farbe und seines billigen Preises unmöglich nur von wahrem Hirschhorn, sondern entweder ganz oder mehr oder weniger theilweise von Knochen gewonnen seyn könne, hat Müller (Archiv d. Pharmac. CXCI, 123) wahres Hirschhorn und Ochsenknochen zu Drehspänen verarbeiten lassen, dann mit beiden eine Reihe vergleichender qualitativer und quantitativer Prüfungen ausgeführt und damit gezeigt, dass seine Vermuthung völlig begründet war, dass beide so wesentlich von einander verschieden sind, um das wahre Hirschhorn zum Arzneigebrauch nicht durch Knochen ersetzen zu dürfen, und endlich dass sich beide sicher von einander und selbst so unterscheiden lassen, um Gemische genügend quantitativ bestimmen zu können.

Diese Substitution hat übrigens gerade nichts Auffälliges und wird auch gar nicht geheimnissvoll betrieben, indem man schon lange weiss, dass die Hirschhorndrehspäne des Handels den Abfall von Drechslern betreffen, welche gewöhnlich Knochen und nur stellenweise auch mal wahres Hirschhorn verarbeiten, von welchem letzteren dann meist auch nur die Späne seines äussern, den Knochen sehr ähnlichen harten und weissen Theils hinzukommen, während bekanntlich der innere Theil des Hirschhorns sehr porös und grau gefärbt ist. Man hat aber offenbar dieser Drogue in den letzteren Zeiten nicht die gehörige Aufmerksamkeit geschenkt, weil man die Knochen mit dem Hirschhorn ohne Weiteres wohl ganz arglos als identisch betrachtete, zumal sie nur noch stellenweise und meist sehr beschränkte Anwendung findet, und wurde der Apotheker Müller in Breslau zu ihrer gebührenden Prüfung in anerkennenswerther Weise auch nur dadurch veranlasst, dass sie zu einer Theemischung von Hirschhorn, Süssholz und Zimmet in der Apotheke des dortigen Allerheiligen Hospitals in bedeutender Menge gebraucht wird.

Müller begann seine vergleichende Prüfung mittelst eines Mikroscops, stiess aber schon bei der Herstellung von guten Präparaten dazu auf erhebliche Schwierigkeiten und vermochte er nach möglicher Ueberwindung derselben auch nur darin einen Unterschied aufzufinden, dass er in den Knochen deutlich Blutkörperchen bemerkte, diese aber nicht in dem Hirschhorn entdecken konnte.

Dann unterwarf er das wahre Hirschhorn einer genauen Analyse, um die Resultate derselben mit denen der Analyse der Ochsenknochen von Berzelius zu vergleichen und um eventuell auf die Differenzen in der Zusammensetzung eine chemische Unterscheidungsprüfung gründen zu können, und er fand darin nach Procenten:

	Hirschhorn.	Knochen nach Berz.
Dreibas. phosphors. Kalk . .	50,02	57,35
Phosphorsaure Talkerde . .	2,00	2,05
Kohlensaure Kalkerde . . .	6,15	3,85
Organische Substanz	41,75	33,30
Natron und sehr wenig Kochsalz	0	3,45
Fluorcalcium	wenig	wenig

Ein Blick auf diese Uebersicht lässt sogleich mehrere und sehr wesentliche Differenzen auffassen, aber welche derselben eignet sich zu einer eben so practischen wie sicheren Prüfungsweise? Zur Erledigung dieser Aufgabe hat Müller das Hirschhorn und die Knochen mehreren vergleichenden Versuchen unterworfen:

Zuerst glaubte er in Folge des so ungleichen Gehalts an organischer Substanz durch Verbrennen einer abgewogenen Menge bis zur völligen Einäscherung einen zur Abschätzung hinreichend erheblich verschiedenen Gewichtsverlust zu bekommen; das Hirschhorn verlor dabei jedoch wohl ziemlich constant 44,4, die Knochen dagegen variirend 35 bis 38,5 Procent, und der Unterschied im Gewichtsverlust war mithin (offenbar wegen der ungleichen Menge von der aus dem verschiedenen Gehalt an kohlensaurem Kalk weggehenden Kohlensäure) zu gering, um danach ein Urtheil fällen zu können, namentlich wenn es sich dabei um Feststellung verschiedener Gemische von Hirschhorn und Knochen handelt.

Eine dazu verwendbare Differenz bekam Müller dagegen wohl, als er dann den Stickstoffgehalt in der organischen Substanz elementar-analytisch bestimmte, indem er bei mehreren zur Controle angestellten Analysen sowohl des Hirschhorns als auch der Knochen in dem ersteren 6,455 und in der letzteren nur 3,5 Procent Stickstoff fand. Da er aber die Uebung und Geräthschaften, welche zu einer entscheidungsfähigen Elementar-Analyse erforderlich sind, nicht bei allen practischen Apothekern voraussetzen zu dürfen glaubte, dehnte er seine Prüfung auf andere Verhältnisse aus.

Nun schien es ihm möglich, durch stundenlanges Auskochen des Hirschhorns und der Knochen mit Wasser und durch Bestimmen der dabei erzeugten und in die Lösung übergangenen ungleichen Menge von Leim das Problem zu lösen, der Erfolg entsprach jedoch keineswegs seiner Erwartung, indem sich keine andere Bedeutung habende Verschiedenheit zeigte, als dass die Knochen bei dem Kochen mit Wasser einen deutlichen Geruch nach schlechter Tafelbouillon entwickelten, während das Hirschhorn dabei den eigenthümlichen Geruch in Horndrechslerwerkstätten verbreitete. Gegen Reagentien verhielten sich die Abkochungen von beiden Substanzen fast völlig gleich: Beide gelatinirten beim Erkalten;

beide gaben mit absolutem Alkohol eine harzig zusammenklebende Ausscheidung, welche in der Hirschhorn-Abkochung nur etwas bedeutender zu seyn schien; beide erzeugten mit Gerbsäure starke Fällungen, wovon die von Hirschhorn nur etwas weisser aussah; dagegen wurden beide weder durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd noch durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Dagegen gelangte Müller endlich zu einer befriedigenden Prüfungsmethode, als er das Gewicht des Rückstandes bestimmte, welchen das Hirschhorn und die Knochen beim Auskochen mit Wasser zurücklassen.

Die Drehspäne sowohl vom Hirschhorn als auch von Knochen wurden durch das feine Speciessieb abgeschlagen, der durchgegangene Theil von Staub befreit, bei +100° getrocknet und dann 2 Grammen davon mit Wasser 1 Stunde lang unter Ersetzen des dabei verdampfenden Wassers gekocht, das nun Ungelöste abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei +100° getrocknet und gewogen.

Das *Hirschhorn* gab bei 3 Versuchen ziemlich gleiche Resultate, so dass man annehmen kann, dass es bei dem Kochen im Durchschnitt 14,4 Proc. an das Wasser abgibt.

Die *Knochen* lieferten dagegen bei wiederholten Auskochungen keine so übereinstimmende Resultate, der Verlust betrug jedoch nie unter und nie über 6 Procent, also auch in dem letzten Falle 8,4 Procent weniger wie bei dem Hirschhorn.

Da Müller dann bei käuflichen, nur aus Knochen erzielten Drehspänen (die aber als vom Hirschhorn stammend ausgegeben worden waren) den Verlust beim Kochen mit Wasser = 5,2 Proc. fand, so betrachtet er die Zahlen 14,4 für Hirschhorn und 5,2 für Knochen als für beide festgestellte Verlust-Procente, und die Differenzzahl von beiden = 9,2 zu Berechnungen verschiedener Gemische von Hirschhorn und Knochen sehr anwendbar, zumal die folgenden beiden Versuche ein völlig damit übereinstimmendes Resultat gaben:

a. Ein Gemisch von Hirschhorn und Knochen zu gleichen Theilen gab bei der oben angegebenen Kochung mit Wasser einen Verlust von 9,8 Proc., folglich 4,6 Proc. mehr wie reine Knochen, und ergibt daher die darauf gegründete Differenz-Rechnung

$$9{,}2 : 100 = 4{,}6 : 50$$

folglich ganz genau die dem Hirschhorn absichtlich beigemischte Quantität von Knochen.

b. Eine Mischung von 3 Theilen Hirschhorn und 1 Theil Knochen (welche letzteren also 25 Proc. von der Mischung betrugen) erfuhr durch das beschriebene Kochen mit Wasser einen Gewichtsverlust von 12,15 Proc., mithin 6,95 Proc. mehr wie bei reinen Knochen, und die Differenz-Berechnung

$$9{,}12 : 100 = 6{,}95 : 75{,}54$$

weist sehr annähernd den absichtlich gemachten Zusatz von 25 Procent Knochen aus.

Wie sicher diese Prüfungs- und Berechnungsweise nun auch durch Versuche festgestellt erscheint, so räth Müller, um keinenfalls die Lieferanten in unbegründeter Weise zur Rechenschaft zu ziehen, doch die Differenzzahl 9,2 auf 8 herabzusetzen und auch für die Berechnung anzunehmen, dass die Knochen höchstens 6 Procent durch Kochen mit Wasser verlieren. Betrüge also bei empfangenen Hirschhornspänen der Verlust nicht über 6 Procent, so wären sie nur aus Knochen hergestellt, und aus einem grösseren Verlust findet man dann den Zusatz von Knochen durch die allgemeine Formel

$$8 : 100 = \text{Gefundene Differenzzahl} : x.$$

Betrüge z. B. der Gewichts-Verlust 12,35 Proc., so ist die Differenzzahl (12,35 — 6 = 6,35) 6,35 und die Gleichung

$$8 : 100 = 6{,}35 : 79{,}375$$

ergibt, dass die geprüfte Drogue ein Gemenge von 79,375 Procent Hirschhorn und 20,625 Proc. Knochen ist.

Als Müller nun die aus den verschiedenen Handlungen in Breslau entnommenen Proben von Cornu Cervi tornatum verum in dieser Weise prüfte, stellten sich dieselben sämmtlich nur als aus blossen Knochen hergestellt heraus, was auch schon ihre äussere Beschaffenheit bekundete, und waren sie sämmtlich auch, wie eine weitere Erkundigung ergab, aus einerlei Quelle, nämlich von Cyriax & C. in Gotha bezogen worden. Diese Thatsache beklagt Müller sehr, und offenbar mit Fug, weil das Hirschhorn als Heilmittel einen mehr als doppelt so grossen Werth wie die Knochen besitzt, nicht allein weil Wasser beim Kochen mehr als doppelt so viel Leim daraus aufnimmt wie aus Knochen, sondern weil auch in dem Aufgelösten der Gehalt an Stickstoff nach dem Verhältniss wie 6,455 : 3,5 grösser ist.

Nachdem Müller diesen Gegenstand nun so vortrefflich erörtert und dadurch in Anregung gebracht hat, dürfte man wohl erwarten können, dass alle Apotheker auch die gebührende Anwendung von seiner Prüfungsweise machen.

Schliesslich bemerkt Müller noch, dass er die Leim enthaltende Abkochung von Knochen stets frei von phosphorsaurem Kalk befunden habe, dass also eine Lösung von Leim keinen phosphorsauren Kalk auflösen könne, wie solches häufig angegeben werde.

Bos Taurus. In frischer und gesunder *Ochsengalle* hat Bopp (Ann. d. Chem. u. Pharmac. CLVI, 88) einen neuen Bestandtheil, nämlich *Harnstoff* gefunden, der darin wohl bemerkt worden war, aber nur als ein abnormer und unter gewissen pathologischen Verhältnissen darin erzeugter Bestandtheil betrachtet wurde.



Bopp verdünnte die aus der Gallenblase entnommene Galle sofort mit ihrem gleichen Volum Wasser und fällte sie vollständig mit einem Bleiessig aus, der so lange mit Bleioxyd behandelt worden war, bis derselbe nichts mehr davon auflöste, um die Fällung der Glycocholsäure und Taurocholsäure damit völlig zu bewirken. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann durch

Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Aus der trocknen Masse zog nun absoluter Alkohol den Harnstoff zuerst aus, und als die Lösung freiwillig in einem etwas hohen Becherglase verdunsten gelassen wurde, erschien der Harnstoff in seinen characteristischen Krystallen an den Seitenwänden des Becherglases oberhalb der Flüssigkeit.

Diesen Harnstoff hat Bopp auch in der Schweinegalle gefunden, und er scheint daher ein normaler Bestandtheil der Galle zu seyn. Weitere Untersuchungen über die Quantität etc. werden in Aussicht gestellt.

Classis: Aves.

Ordo: Rasores s. Gallinaceae.

Gallus domesticus. Um die *Eier* von Hühnern lange Zeit unverändert aufzubewahren hat es Violette (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. X, 170) sehr erfolgreich gefunden, wenn man dieselben auf ihrer ganzen Oberfläche mit einem trocknenden fetten Oele angemessen einreibt, was dann trocknet und der Eischale eine luftdichte und bessere Bekleidung gewährt, wie Kalk und andere dazu empfohlene Substanzen. Der Vorschlag verdient gewiss alle Berücksichtigung, nicht allein weil die Behandlung leicht und einfach ausgeführt werden kann, sondern auch weil man schon ohne Nachprüfung überzeugt seyn kann, dass der Antheil, welchen die Luft an dem Verderben des eingeschlossenen Eiweisses und Eigelbs hat, gänzlich beseitigt ist, wenn man nur alle Poren ringsum auf der Eischale richtig mit dem Oel ausgefüllt hat. Zu diesem Einreiben kann man Mohnöl und besser noch Leinöl verwenden, und die Eier werden dann auf eine Platte neben einander nur so weit mit Sand umgeben gestellt, dass sie eben nicht umfallen können und das Oel trocknen kann, die Spitze der Eier nach oben gerichtet. Am zweckmässigsten stellt man das Brett mit denselben wohl an einen kühlen Ort im Keller auf. Violette hatte die Platte mit den gefirnissten Eiern auf ein Bort seines Laboratoriums gestellt und nicht gefirnisste Eier daneben gelegt, um den Einfluss des Firniss-Ueberzugs zu verfolgen und nach Verlauf von 6 Monaten kam er zu folgenden Resultaten:

Die nicht gefirnissten Eier hatten nach 3 Monaten schon 11,4 und nach 6 Monaten sogar 18,1 Proc. ihres Gewichts verloren, der Inhalt war etwa zur Hälfte daraus verschwunden und die rückständige Hälfte ganz verdorben.

Die mit *Mohnöl* gefirnissten Eier hatten nach 3 Monaten 2,9 und nach 6 Monaten 4,51 Proc. ihres Gewichts verloren, sie waren nun noch voll und der Inhalt derselben roch und schmeckte noch völlig gut.

Die mit *Leinöl* gefirnissten Eier hatten nach 3 Monaten nur 2,16 und nach 6 Monaten 3,02 Proc. ihres Gewichts verloren, eben so waren sie auch noch voll und von völlig gutem Geruch und Geschmack.

Classis: Pisces.

Ordo: Malacopterygii subbranchii.

Acipenser. Ueber die Droguen, welche *indische* und *chinesische Hausenblase* genannt werden, macht Soubeiran (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 153) verschiedene Mittheilungen. Dieselben sind schon lange bekannt und enthalten jene Mittheilungen nur wenig Neues, und wiewohl nicht officinell, sondern nur technisch verwendbar, so muss doch der Pharmaceut mit dem Vorkommen und der wechselnden Beschaffenheit derselben bekannt seyn und bleiben, um sie von der allein nur officinellen unterscheiden zu können.

Die *indische* Hausenblase soll nämlich gegenwärtig sehr häufig auf den Londoner Markt kommen, und fast allein nur von Bierbrauern zur Klärung des Biers verwandt werden. Wie schon M' Clelland angegeben hat, ist sie die Schwimmblase von „Polynemus Sele", aber nach späteren Angaben von Cantor, Royle etc. auch von noch anderen Polynemus-Arten (P. tetradactylus, P. quadrifilis, P. teria) und selbst von Silurus raita, welche Fische in den tropischen Meeren und im Ganges sehr häufig vorkommen. Es kommen davon 2 Arten vor:

Die *eine* davon in 9 Zoll langen, 5 Zoll breiten und $1/2$ Zoll dicken Stücken, welche undurchsichtig, aussen bräunlich und innen schneeweiss und perlmutterglänzend sind, und einen schwachen Fischgeruch besitzen. Wie es scheint, so wird sie durch Trocknen der Blase an der Sonne erzielt.

Die *andere* davon in 6 bis 24 Zoll langen, 3 bis 4 Zoll breiten und $1/10$ bis $1/6$ Zoll dicken Stücken erscheint aussen weisslich und zwar durch Bepudern mit Kalk. An ihrer Oberfläche sind einzelne Stellen uneben und rauh, wahrscheinlich durch anhängende Reste von den Umhüllungen, denn da, wo diese nicht vorhanden sind, ist die Oberfläche weich und eben. Die Stücke sind ferner bald durchsichtig, bald nur durchscheinend und riechen deutlich fischartig. — Man gewinnt diese Art auf die Weise, dass die Blasen zunächst von den Umhüllungen befreit, dann gewaschen, nun mit hölzernen Keulen geklopft und mit Kalk bepudert an der Sonne getrocknet werden. Werden die Fische auf hoher See gefangen, so trocknet man die Schwimmblasen daraus auf dem Schiffe, und präparirt sie erst nach der Heimkehr durch Aufweichen in Wasser, Abziehen der nicht dazu gehörigen Membranen, Behandeln mit schwacher Alaunlösung, Bepudern mit Kalk etc.

Nach der Form unterscheidet man in Indien *Bombay-* oder *ostindische Pfeife, Bombay-Beutel, Penangblatt* und *Singapore-Pfeife*.

Die indische Hausenblase kommt in ihren Eigenschaften mit der russischen Hausenblase ziemlich überein, steht derselben aber doch in der Güte nach, während sie viel besser ist, wie die brasilianische Hausenblase (Jahresb. für 1856 S. 71), weil diese stark riecht und viele unlösliche Theile enthält.

Die *chinesische* Hausenblase wird dagegen von verschiedenen Fischen, namentlich von Sciaena lucida und Otolithus maculatus im Meere und von Anguilla Pekinensis in Flüssen gewonnen.

Die von der *Sciaena lucida* stellt gelblich weisse, 20 Centimeter lange, 10 Centimeter breite und nur 2 Millimeter dicke Platten vor.

Die von *Otolithus maculatus* unterscheidet sich nur dadurch, dass sie meist rundliche, 25 Centimeter lange, 10 Centimeter breite und 2 Millimeter dicke Platten bildet, welche ausserdem auch viel zäher sind. Und

Die von der *Anguilla Pekinensis* kommt in weisslichen, 40 bis 50 Centimeter langen, 3 Centimeter breiten und 2 Millimeter dicken Streifen vor. Da Fische mit so langen Schwimmblasen wohl sehr selten gefangen werden, so erscheint die Angabe chinesischer Kaufleute wohl richtig, nach welchen 2 Blasen so an einander gereiht würden, um jene Länge zu erzielen.

Die Hausenblase von den beiden ersteren Fischen wird auf die Weise gewonnen, dass man die Eingeweide des Fisches durch die Kiemen herausreisst, die sehr entwickelte Schwimmblase sorgfältig davon trennt, diese der Länge nach zu 2 Hälften durchschneidet, die innere Membran davon abzieht, um eine weisse hornartige und sehr ausdehnbare Substanz zu erzielen, welche ein sehr gesuchtes Nahrungsmittel ist.

Von der Anguilla Pekinensis wird die sehr voluminöse Schwimmblase aus dem aufgeschnittenen Bauch genommen, etwa 2 Stunden lang in Wasser gelegt, dann ohne Wasser auf einem Wasserbade erwärmt, bis sie eine angemessene Plasticität bekommen hat, nun mit einem eisernen Hammer geschlagen, zwischen den Händen malaxirt, applattirt und mit Einschnitten versehen, um das Trocknen zu erleichtern.

Soubeiran hat auch eine chinesische Hausenblase in Gestalt von gelblichen, 2 Centimeter dicken Kugeln gesehen, vermag aber über die Herkunft derselben keine Auskunft zu geben. — Von den verschiedenen Sorten der Hausenblase gibt er schliesslich noch Folgendes an:

Die *russische* Hausenblase löst sich in heissem Wasser bis auf 2 Procent auf, und die beim Erkalten entstehende Gelatine ist sehr fest, rein und klar, schmeckt auch milde und angenehm.

Die *bengalische* (indische) Hausenblase lässt beim Auflösen 7 bis 13 Procent Unlösliches zurück, und die beim Erkalten entstehende Gelatine ist weniger fest und klar, schmeckt aber auch angenehm und zuweilen etwas fischartig.

Die *brasilianische* Hausenblase endlich gibt eine noch weniger feste und wegen der darin suspendirten albuminösen Theile milchig trübe Gelatine, welche stark und widrig schmeckt.

Ein Ungenannter theilt ferner Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 286) mit, dass man die Blätter der Hausenblase schon öfter mit einer Schicht von Leim zu überziehen gesucht habe, und dass man gegenwärtig den Glanz, wodurch sich jener Betrug auf

den ersten Blick zu erkennen gebe, durch Bestäubung mit einem Pulver, wahrscheinlich von Gummi arabicum zu verdecken angefangen hätte. Eine solche Hausenblase will derselbe zu erlangen suchen und dann Hager mittheilen.

Classis: Insecta.

Ordo: Hemiptera.

Coccus Cacti. Die von Himmelmann beobachtete und im vorigen Jahresberichte S. 159 besprochene Verfälschung der *Cochenille* mit 8 bis 25 Procent schwefelsaurem Baryt ist auch von Baudrimont (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 116) entdeckt und *als neu* bezeichnet worden, welcher 20 Proc. künstlichen Schwerspath darin fand. Beider Proben scheinen aus London zu stammen, indem es Baudrimont bekannt geworden ist, dass daselbst 3 Fabriken existiren, deren jede (alljährlich?) für etwa 120000 Franken von der weniger geachteten und wohlfeileren sogenannten *schwarzen* und *röthlichen* Cochenille zu der vorgezogenen und theureren, bekanntlich durch einen natürlichen aus Stearin und Palmitin (Jahresb. für 1869 S. 160) bestehenden und schimmernden Ueberzug *silbergrauen* Cochenille verarbeitet und dann, um das Verfahren nicht zu verrathen, unter dem Namen

Cochenille plombée oder *chargée* in den Handel bringen. Die Application des künstlichen schwefelsauren Baryts geschieht auf die Weise, dass man die Insecten sich in Wasserdämpfen aufblähen lässt, dann darin rollt und trocknen lässt, worauf sie ein vortreffliches und täuschendes Ansehen haben, aber noch mehr als doppelt so viel Wasser zurückhalten wie echte Cochenille, indem Baudrimont 11 Proc. Wasser darin fand, während die letztere nur 4 bis 6 Proc. Wasser auswies. Dieser Mehrgehalt an Wasser gleicht die grössere specif. Schwere des schwefelsauren Baryts nahe völlig wieder aus, indem Baudrimont fand, dass 165 Stück der mit dem Schwerspath verfälschten Cochenill-Individuen 2 Grammen wogen, während von einer unverfälschten Cochenille 153 Stück dasselbe Gewicht zeigten.

Unter einem Mikroscop erkennt man in dem Ueberzuge von Schwerspath nichts Krystallinisches, sondern denselben nur als ein mattes weisses völlig amorphes, vorzüglich zwischen die Ringe eingebettetes Pulver, welches durch Befeuchten mit Aether sich nicht auflöst und verschwindet, aber durch Schütteln mit demselben sich leicht ablöst und dann darin zu Boden setzt, so dass man es nun leicht sammeln und durch bekannte Versuche nachweisen kann.

Die verfälschte Cochenille gab 24,5 Proc. Asche, wovon Salpetersäure 4,25 auflöste und 20 als schwefelsauren Baryt zurückblieben. Der natürliche Gehalt an Asche in unverfälschter Cochenille, wie er hier und auch von Mene (Jahresb. für 1869 S. 160) aufgestellt wird, ist übrigens viel grösser als ihn Himmelmann, wahrscheinlich nach John's älterer Bestimmung, angenommen hat,

was wohl zu berücksichtigen ist, wenn man den Gehalt an schwefelsaurem Baryt genau nach dem Gewicht der Asche bestimmen will. — Uebrigens scheint natürlicher gemahlener Schwerspath für diese Verfälschung sich nicht zu eignen.

Classis: Phytozoa.

Spongia officinalis. Nach Hough (American Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVII, 446) kann man den *Waschschwamm* eben so leicht wie einfach auf ein geringes Volum zusammengepresst und darin verharrend erhalten, wenn man ihn völlig mit Wasser tränkt und erweicht, dann zwischen den Händen oder anderswie das Wasser so weit wie möglich wieder ausdrückt und die dabei im Volum sehr verkleinerte Schwammsubstanz sogleich in 90 bis 100procentigem Alkohol eintaucht, worin dieselbe so dicht, fest und hart wird, dass sie sich nach dem Herausnehmen beim Wegtrocknen des Alkohols nicht wieder ausdehnt und dass man sie dann mit einem scharfen Messer zu beliebigen Formen schneiden kann. Befeuchtet man aber so behandelten Schwamm mit wenig Wasser, so dehnt er sich leicht zu seinem ursprüglichen Volum wieder aus. Es ist klar, dass ein so behandelter Schwamm keinerlei Beimischung erhalten hat und daher offenbar auch als

Spongia compressa für chirurgische Zwecke ungleich zweckmässiger angewandt werden kann, wie der ehemals gebräuchliche Spongia cerata und wahrscheinlich auch wie Radix Gentianae und die Laminaria Cloustoni oder die Laminaria digitata der Droguisten (Jahresb. für 1867 S. 23).

Für diesen Endzweck kann man aus dem Schwamm schon vorher beliebige Formen schneiden, dieselben dann nach dem Durchtränken mit Wasser in Röhren zu Cylindern oder in verschiedene Höhlen zu anderen Formen einpressen, nach dem möglichen Ausdrücken des Wassers in möglichst starken Alkohol eintauchen und, nachdem sie darin die erwähnte Festigkeit erlangt haben und der Alkohol davon wieder abgedunstet worden ist, noch beliebig weiter beschneiden, zuspitzen etc. Wie lange der Schwamm in diesem Zustande beharrt, ist noch nicht angegeben worden, wäre aber wegen der Aufbewahrung zu wissen sehr wichtig.

c. Pharmacognosie des Mineralreichs.

Petroleum americanum. An die in den Jahresberichten für 1863 S. 68 und 1864 S. 121 über das *amerikanische Erdöl* referirten Angaben von Wiederhold, Bolley, Pelouze & Cahours schliesst sich eine neue interessante Abhandlung darüber von Blass (Archiv der Pharmac. CXLI, 50), worin Derselbe die geschichtlichen, statistischen, technischen und chemischen Verhältnisse dieses so wichtig gewordenen Erdöls zusammenstellt, und welche mir Veranlassung gibt, meine früheren Referate in mehre-

ren Beziehungen, aber auf die planmässigen Grenzen dieses Berichts beschränkt zu vervollständigen.

Das Oel wird aus zahlreichen, je ein 5 bis 6000 Dollars Kosten veranlassenden, Bohrlöchern gewonnen, worin es je nach der Tiefe derselben und der Stärke der getroffenen Adern von selbst aufsteigt oder mittelst Pumpwerke gehoben werden muss, und die ganze Ausbeute, welche alljährlich davon in den Vereinigten Staaten gewonnen wird, soll 3,500000 Fass à 40 Gallonen (1 Gallone dem Volum nach etwa = 9 Pfund Wasser) betragen und davon ungefähr die Hälfte exportirt werden, worin wohl mal in Folge zufälliger ungünstiger Verhältnisse eine Verminderung eintreten kann, gewöhnlich aber eine fortwährende bedeutende Steigerung stattgefunden hat, wie folgende Nachweisungen zeigen, zufolge welcher exportirt wurden

In den Jahren:		Vom 1. Juli bis 1. November der Jahre:	
1861	27,812 Fässer		
1862	108,000 „	1865	20,707,888 Gallonen
1863	706,265 „	1866	54,501,553 „
1864	776,205 „	1867	54,566,515 „
1865	583,019 „	1868	84,388,731 „

Nachdem das rohe Oel in den zahlreichen Raffinerien zu New York, Pittsburgh, Philadelphia, Boston und Baltimore gereinigt und in Fässer etc. gebracht worden, wird es durch die Häfen dieser Orte nach europäischen Ländern ausgeführt, und besorgt die Ausfuhr nach Deutschland das bedeutende Handlungshaus Oelrichs & C.

Den Producenten verbleibt pro Fass ein reiner Gewinn von 3 Dollar, und nimmt man den Verkaufspreis im Grossen pro Fass zu 5 Dollar an, so kann allein die Ausfuhr nach Europa einen Werth von 30 Mill. Dollars erreichen. Der sogenannte Oeldistrict in Pennsylvanien ist daher für die Amerikaner in der jüngsten Zeit eine grossartige Erwerbsquelle geworden.

Dann berichtigt und erweitert Blass nach neueren Ermittelungen die schon von Pelouze & Cahours nachgewiesene Reihe von den diesem Oel eigenthümlichen Kohlenwasserstoffen, so dass sich dieselbe nun folgendermaassen gestaltet:

		Siedepunkt	Spec. Gewicht
Butylwasserstoff	$= C^8H^{20}$	+10°	0,6 bei +0°
Amylwasserstoff	$= C^{10}H^{24}$	+17°	0,628 „ +17°
Capronylwasserstoff	$= C^{12}H^{28}$	+68°	0,669 „ +16°
Oenanthylwasserstoff	$= C^{14}H^{32}$	+93°	0,699 „ +16°
Capranylwasserstoff	$= C^{16}H^{36}$	+117°	0,726 „ +15°
Pelargonylwasserstoff	$= C^{18}H^{40}$	+137°	0,741 „ +15°
Caprinylwasserstoff	$= C^{20}H^{44}$	+160°	0,757 „ +15°
Enodylwasserstoff	$= C^{22}H^{48}$	+182°	0,766 „ +16°
Laurylwasserstoff	$= C^{24}H^{52}$	+198°	0,778 „ +20°
Cocinylwasserstoff	$= C^{26}H^{56}$	+217°	0,796 „ +20°
Myristylwasserstoff	$= C^{28}H^{60}$	+238°	0,809 „ +20°
Benylwasserstoff	$= C^{30}H^{64}$	+258°	0,825 „ +19°
Aethalylwasserstoff	$= C^{32}H^{68}$	+290°	

Diese 13 Kohlenwasserstoffe folgen mithin sämmtlich auf einander mit einem Mehrgehalt von je C^2H^4 und gehören sie der Reihe nach denen an, welche mit 2 Atomen Sauerstoff die ihnen entsprechenden Alkohole repräsentiren, aber nicht direct damit verbindbar sind, sondern dazu erst, wie schon im Jahresber. für 1863 S. 71 vorgestellt worden, mit Chlor in Hydrine verwandelt werden müssen, welche dann mit den Hydraten der Alkalien in Chlorete und Alkohole zerfallen, zu deren Erzeugung sie also ein einfaches, natürliches Material seyn würden, wenn sie nur leichter von einander völlig getrennt werden könnten.

Von den durch fractionirte Rectificationen daraus zu medicinischen und technischen Zwecken im Grossen dargestellten Gemischen führt Blass die folgenden auf:

1. *Rhigolene* von Bigelow (Jahresb. für 1866 S. 342) zu Anästhesirungen empfohlen und dazu in Amerika häufig angewandt. Scheint von ungleicher Beschaffenheit in den Handel zu kommen, denn während im angeführten Jahresberichte der Siedepunkt dafür zu 21 bis 22° und das specifische Gewicht = 0,625 angegeben wurde, wonach dieses Mittel im Wesentlichen nur aus Butylwasserstoff und Amylwasserstoff bestehen konnte, gibt Blass dafür einen Siedepunkt von +30° an, zufolge dessen es noch einen grösseren Gehalt an Capranylwasserstoff besitzen würde. — Vergl. *Chimogene* (Jahresb. für 1867 S. 425).

2. *Petroleumäther* scheint ebenfalls in seiner Beschaffenheit veränderlich vorzukommen, denn während er nach Hager (Jahresb. für 1864 S. 121) schon unter +60° siedet und demnach als ein Gemisch von Amylwasserstoff und Capranylwasserstoff erscheint, besitzt er nach Blass einen Siedepunkt von +90° und 0,715 specif. Gewicht, wonach er ein Gemisch von Oenanthylwasserstoff und Capranylwasserstoff seyn könnte. Im Uebrigen gibt Blass von diesem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welches das sehr ungeeignete Prädicat „Aether“ erhalten hat, noch Folgendes an:

Er ist farblos, schillert bei auffallendem Lichte nicht bläulich, riecht angenehm ätherisch, besitzt eine grosse Tension und verflüchtigt sich daher an der Luft mit erheblicher Kälte-Erzeugung, löst sich nicht in Wasser und Methyl-Alkohol, aber leicht in ätherischen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff und in absolutem Alkohol. Er löst sich ferner in Aether und in Glycerin trübe auf, vielleicht in Folge eines Gehalts an Wasser in demselben. Er selbst löst Talg, Wallrath, Palmöl und Stearinsäure leicht auf, in geringer Menge auch Schwefel, Phosphor, Colophonium, Mastix, Copal etc., aber Caoutchouc erweicht darin anfangs unter Aufblähen, um sich dann völlig klar aufzulösen. Er löst endlich auch Jod und Brom auf, das letztere mit Explosion, worauf Entfärbung eintritt und sich nach 24 Stunden eine Substanz abscheidet unter Entwickelung eines mit schön grüner Farbe verbrennenden Gases. Verdünnte Mineralsäuren und alkalische Laugen scheinen keine Wirkung auf den Petroleumäther zu haben, aber concentrirte Schwefelsäure färbt ihn gelb, dann tief roth und hierauf unter Sieden

schwarz. Mit concentrirter Salpetersäure ruft er eine heftige Reaction hervor, die Mischung theilt sich darauf in 2 Schichten, wovon die obere grün war und rothgelbe aufschwimmende Tröpfchen zeigte, die nach Bittermandelöl rochen, woraus Blass folgert, dass in dem Petroleumäther das der Phenylreihe angehörige Benzol $=C^{12}H^{12}$ vorhanden seyn müsse, welches mit der Salpetersäure das Nitrobenzid $=C^{12}H^{10}O+NO^3$ (Jahresb. für 1858 S. 186) erzeugt habe (diese Folgerung erscheint aber wohl eben so unwahrscheinlich wie unerwiesen). Der Petroleumäther absorbirt ferner sowohl Chlorgas unter Entwickelung eines mit grüner Flamme verbrennenden Gases (offenbar ein Gemisch von Hydrinen der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe), als auch Stickoxydgas mit grüner Färbung, worauf es mit einer aussen grünen und innen purpurvioletten Farbe brennt.

3. *Petroleumbenzin* ist ein Gemenge der von +80 bis 120° siedenden Kohlenwasserstoffe, welche aus der obigen Uebersicht leicht zu ermässigen sind. Es löst alle fetten Oele leicht auf und kann daher als Fleckwasser verwandt werden. Das zuerst von Hirzel zu Plagwitz in den Handel gebrachte riecht unangenehm, und wird durch das von Haën & C. in List bei Hannover im Geruch etc. übertroffen.

4. *Ligroin* ist das Gemenge von Kohlenwasserstoffen, welches die verschiedenen Sorten von Petroleumbenzin enthält und welche erst darin durch fractionirte Destillation zerlegt wird.

5. *Gasolene* oder *Kerosolene* (Jahresb. für 1862 S. 222 und 1866 S. 343) betrifft die flüchtigsten Gemengtheile des Petroleumbenzins und scheint daher nicht, wie Cutter angibt, aus Steinkohlen gewonnen zu werden.

6. *Eigentliches Petroleum* des Handels als Beleuchtungsmaterial enthält die Kohlenwasserstoffe mit höherem Siedepunkte, daher bei +160° nur wenig davon abdestillirt, die Hauptmasse aber erst von +200 bis 300° übergeht, und sind daher vorzugsweise die letzten 6 Kohlenwasserstoffe der obigen Uebersicht darin vertreten. Für die Anwendung als Brennmaterial auf Lampen ist dasselbe dann in wünschenswerther Weise geeignet und möglichst ungefährlich, wenn es völlig farblos ist und nur bei auffallendem Lichte bläulich schillert, wenn es ein nicht unter 0,8 fallendes specif. Gewicht hat, daher sich erst bei +50° entzünden lässt und an der Luft fast gar nicht verdunstet (folglich keine flüchtigeren und besondere Feuergefährlichkeit in Gefolge habende Kohlenwasserstoffe mehr enthält).

Das Petroleum riecht unangenehm, soll aber durch Behandeln mit Chlorkalk angenehmer und mehr ätherisch riechend werden. Es ist in Wasser und rectificirtem Spiritus unlöslich, wenig und trübe löslich in Glycerin (wegen dessen Gehalts an Wasser), dagegen in wasserfreiem Glycerin, absolutem Alkohol, entwässertem Aether, ätherischen und fetten Oelen viel löslicher. Auch wird es von Benzin und Terpenthinöl aufgelöst, wogegen es als Lösungsmittel dem Petroleumäther nachsteht.

Concentrirte Schwefelsäure scheint anfangs auf das Petroleum nicht einzuwirken, nach dem Durchschütteln trennen sich beide wieder von einander, aber das Oel schillert dann stärker und die Schwefelsäure nimmt nach einiger Zeit nur eine dunklere Färbung an. Schüttelt man gleiche Volumen rauchender Salpetersäure und Petroleum durch einander, so trennen sie sich in der Ruhe wieder, und dann färbt sich unter Entwickelung von vieler Untersalpetersäure das Oel allmälig gelb, darauf roth und zuletzt gelbgrün, während die Salpetersäure eine dunkelbraune und später hellrothe Farbe annimmt. Chlorgas wird von dem Petroleum reichlich unter Temperatur-Erhöhung und gelber Färbung absorbirt, und das mit Chlor behandelte Petroleum soll eine intensivere und stärkere Leuchtkraft besitzen. Natürlich erzeugt das Chlor dabei mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums die denselben entsprechenden und oben angedeuteten Hydrine.

Das nach der Abdestillation des Petroleums noch rückständige Gemisch von specifisch schwereren und weniger flüchtigen Oelen dient zum Schmieren der Maschinen, zur Heizung von Dampfmaschinen, zur Bereitung von Leuchtgas und auch zur

Verfälschung des Petroleums, indem man es nach Reinigung durch Destillation mit Petroleumäther oder mit gutem Petroleum von 0,79 specif. Gewicht oder mit beiden zugleich bis zu 0,8 spec. Gewicht verdünnt. Auf solche Mischungen ist ein besonderes Augenmerk zu richten, theils weil beim Benutzen auf Lampen zuerst die dadurch hineingebrachten sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffe verbrennen und darauf beim Verbrennen der wenig flüchtigen der Docht verkohlt, und theils weil die ersteren höchst entzündlich sind und dadurch verwüstende Explosionen veranlasst haben. Diese Verfälschung erkennt man leicht durch die leichte Entzündlichkeit und partielle grosse Flüchtigkeit.

Eine Verfälschung des Petroleums mit Terpenthinöl erkennt man leicht durch eine gelbe Färbung beim Schütteln mit einer Lösung von Jodkalium, aus dem nämlich das Ozon des Terpenthinöls das gelb färbende Jod frei macht.

Dem Petroleum stehen *Photogen* und *Solaröl* aus Braunkohlen sehr nahe, so beginnt z. B. das Photogen bei +145° zu sieden, aber der Siedepunkt desselben steigt rasch auf +165° und auch in dieser Temperatur destillirt verhältnissmässig nur wenig davon ab. Bekanntlich sind aber diese beiden Brennmaterialien durch das Petroleum als so verdrängt anzusehen, dass sie wohl kaum mehr fabricirt werden.

Ambrosin ist ein fossiles Harz, welches Sheppard (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 514) im südlichen Carolina aufgefunden hat. Dasselbe scheint von einer Conifere herzurühren und besitzt manche Aehnlichkeit mit Bernstein, daher er den Namen von Ambra (Bernstein) und Resina gebildet hat. Wegen der möglichen Verwechselung oder Substitution des Bernsteins theile ich darüber das Folgende mit:

Es bildet bis fausgrosse, unregelmässig ovale, aussen gelbbraune und inwendig nelkenbraune Stücke, welche ungefähr so schwer wie Bernstein brechen, auf dem Bruch muschelig und harzglänzend, und wenig specifisch schwerer wie Wasser sind. Es wird durch Reiben stark elektrisch, stösst beim Erhitzen Bernsteinsäure aus und schmilzt bei +233° zu einem klaren gelblichen Liquidum, riecht dann balsamisch, aber verschieden von Fichtenharz, und entwickelt ein dickes gelbliches Oel. Es ist ferner leicht entzündlich und verbrennt mit gelblich weisser Flamme und angenehmem Geruch, ohne dabei Kohle oder Asche zurückzulassen. Von Terpenthinöl, Alkohol, Aether, Chloroform und Kalilauge wird es leicht aufgelöst und schon dadurch leicht von Bernstein unterschieden. Starke Säuren zersetzen es nicht und lösen nur wenig davon auf.

d. Pharmacognostische Miscellen.

Ferreira spectabilis. Im vorigen Jahresberichte S. 165 habe ich mitgetheilt, dass Gintl das von Peckolt in dem Harz dieser Dalbergiee entdeckte *Angelin* mit dem von Ruge (Jahresb. für 1865 S. 56) in dem amerikanischen Ratanhiaextract (aber in keiner der demselben zu Gebote gestandenen Ratanhiawurzeln) gefundenen *Ratanhin* so übereinstimmend erkannt hat, um die Identität derselben nicht mehr bezweifeln zu können, dass daher diese Dalbergiee vielleicht mit zur Bereitung des amerikanischen Ratanhiaextracts verwandt werde und durch sie das Ratanhin möglicherweise in dieses Extract gelange, und dass deshalb das Ratanhin richtiger

Ferreirin genannt werden sollte. Gintl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 93—99; 121—125 und 143—147) hat nun seit der Zeit weitere chemische Versuche mit dem aus der, *Resina de Angelim pedra* (Jahresb. für 1868 S. 168) genannten Harzmasse von der Ferreira spectabilis dargestellten Angelin auszuführen Gelegenheit gehabt mit Resultaten, welche bei einer Vergleichung mit den Angaben von Ruge nun eine völlige Identität mit dem Ratanhin bekunden. Gintl nennt den betreffenden Körper nun doch immer noch Ratanhin, wiewohl er in keiner Krameria-Art vorkommt. Der völlig gerechtfertigte Name „Ferreirin" dürfte aber doch wohl noch einmal dem Namen

Ratanhin vorgezogen werden. Wie schon aus den vorigen Referaten bekannt, ist dieser Körper nach der Formel $C^{20}H^{26}NO^{6}$ zusammengesetzt, und hat er die Eigenschaft, sowohl mit basischen Oxyden als auch mit Säuren lockere Verbindungen einzugehen, wovon Gintl nun eine grosse Anzahl specieller untersucht hat, und welche nach den erhaltenen Resultaten nur einen so losen Zusammenhang besitzen, dass daraus ungebundenes Ratanhin leicht wieder zum Vorschein kommt.

So löst sich das Ratanhin leicht und ohne Färbung in *Ammoniakliquor*, und hat man eine solche Lösung in der Wärme gesättigt, so reagirt sie stark alkalisch, setzt aber beim Erkalten reines Ratanhin ab und behält davon je nach den Umständen so ungleiche Mengen zurück, dass keine einfache chemische Verbindung darin angenommen werden kann. Von *Kalilauge* und *Natronlauge* wird das Ratanhin leicht, klar und farblos aufgelöst, aber die Lösungen reagiren immer stark alkalisch, lassen beim Verdunsten amorphe und sehr zerfliessliche Massen zurück, und nur, wenn in den beiden Laugen unter gelindem Erwärmen so viel Ratanhin gelöst wurde, dass ein Ueberschuss davon blieb, zeigte sich bei der directen Analyse der Lösung das Verhältniss des Ratanhins zum Kali und Natron nahezu den Formeln $C^{20}H^{22}NO^{4} + 2KO$ und $C^{20}H^{22}NO^{4} + 2NaO$ entsprechend. Aehnliche Schwierigkeiten zeigten sich bei den Versuchen, die Verbindungen mit Baryt, Kalk, Strontian, Magnesia und Silberoxyd ähnlichen Atomgewichtsverhältnissen entsprechend herzustellen, und übergehe ich die specielleren Verhältnisse dieser Verbindungen, weil sie wohl niemals eine pharmaceutische Bedeutung erhalten dürften, und es daher hier genügt, das Verhalten des Ratanhins gegen basische Oxyde im Allgemeinen zu erfahren.

Ganz ähnlich verhält sich das Ratanhin gegen Säuren, von denen jedoch die stärkeren Mineralsäuren unter gewissen Umständen proportionirt zusammengesetzte Salze mit dem Ratanhin erzeugen, so namentlich *schwefelsaures* Ratanhin $= C^{20}H^{26}NO^{6} + \ddot{S} + 2HO$, *salpetersaures* Ratanhin $= C^{20}H^{26}NO^{6} + NO^{5} + HO$ und *salzsaures* Ratanhin $= C^{20}H^{26}NO^{6} + HCl$, während Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure das Ratanhin wohl lösen, namentlich in der Wärme reichlich, das Ratanhin dann aber beim Erkalten oder beim Verdunsten säurefrei wieder absetzen. Da auch diese Salze wohl nie eine pharmaceutische Bedeutung erlangen dürften, so übergehe ich hier das Speciellere darüber, und will ich in Betreff derselben nur das Verhalten der Salpetersäure als characteristisch für Ratanhin etwas specieller vorlegen.

Sättigt man kalte verdünnte Salpetersäure mit Ratanhin und verdunstet man dann die Lösung, so entwickelt sie braunrothe Dämpfe, färbt sich dann gelb, nun immer dunkler und zuletzt bleibt eine dunkelbraune zähe Masse zurück. Uebergiesst man Ratanhin mit starker Salpetersäure, so erfolgt jene Veränderung sogleich unter starker Entwickelung von NO^{4}. Die Flüssigkeit gibt beim Verdunsten nichts Krystallisirtes, scheidet aber mit Ammoniak eine braune harzige Nitroverbindung ab. Die schon von Ruge für das Ratanhin aus dem amerikanischen Ratanhiaextract (Jahresb. für 1865 S. 57) beobachtete und höchst characteristische Reaction mit Salpetersäure, indem es sich dabei rosaroth, dann rubinroth und beim Erwärmen indigoblau färbt, zeigt auch das Ratanhin aus der Ferreira gleichwohl. Aber Gintl hat gefunden, dass diese Reaction eigentlich nur durch NO^{4} hervorgebracht wird, welche sich bei der Behandlung mit Salpetersäure durch deren an-

fangs oxydirende Wirkung auf einen Theil des Ratanhins erzeugt, und dass von dem NO^4 nur eine so geringfügige Menge erforderlich wird, um zu der Annahme verleitet zu werden, dass das Ratanhin dadurch nur in ähnlicher Art, wie Elainsäure dadurch in Elaidinsäure übergeht, in eine isomerische Modification verwandelt würde. Befeuchtet man daher das Ratanhin mit einer Salpetersäure, die nur eine Spur NO^4 enthält, so erfolgt eine Färbung bei gelindem Erwärmen sofort bis zum Indigoblau und zuletzt in Gelb.

Gintl hält es nach diesen Verhältnissen als ziemlich entschieden, dass man das Ratanhin den sogenannten „Amidosäuren" anzuschliessen habe.

Ailanthus excelsa Roxb. Ueber diesen riesigen Baum auf der Küste von Coromandel und insbesondere über die Rinde desselben als eines neuen und sehr wichtigen Heilmittels der indischen Materia medica macht Narayan Daji (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 154) ganz specielle Mittheilungen.



Neu ist dieser Baum als Arzneipflanze gerade nicht, indem wir z. B. in Rosenthal's „Synopsis Plantarum diaphoricarum S. 877" lesen, dass man die angenehm bitter und aromatisch schmeckende Rinde desselben gegen Verdauungsschwäche, Wechselfieber etc. verwende. Auch zählt Daji den Baum zu den Simarubeen, während er doch wohl richtiger den Xanthoxyleen anzugehören scheint.

Daji beschreibt die Rinde sehr ausführlich pharmacognostisch und hat auch nach seinen chemischen Versuchen darin eine *Ailanthussäure* aufgestellt, welche er daraus in Gestalt einer amorphen, braunrothen, rein und sehr bitter schmeckenden, wachsartigen Masse bekam. — Bis auf Weiteres muss ich hier auf die Abhandlung hinweisen.

Droguen aus Mittelasien. Davon hat der Apotheker Palm in Taschkent (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IX, 65—77) eine vollständige Uebersicht mit kurzen Beschreibungen vorgeführt und dieselben in 2 Abtheilungen aufgestellt, deren *erste* chemische und technische Mittel, fette Oele, Balsame, Gummata, Erdöle, Harze, Thierstoffe und pharmacognostische Gegenstände umfasst, die überall bekannt und mehr oder weniger in Gebrauch sind, und deren Beschreibungen nichts Neues darbieten, während die *zweite* Abtheilung pharmacognostische Substanzen enthält, die in der europäischen Materia medica noch nicht bekannt sind, und welche dem Pflanzenreich angehören.

Diese letzteren sind unter den in Mittelasien gebräuchlichen Namen aufgeführt, kurz pharmacognostisch characterisirt und mit Hinweisungen auf ihren dortigen medicinischen Gebrauch versehen, aber ohne dabei den, dem Verfasser wahrscheinlich selbst noch nicht bekannten Ursprung derselben anzugeben, so dass sie nur erst dann anderswo ein Interesse gewähren können, wenn sie den

Handel einmal weiter verbreitet und dann wahrscheinlich unter ihren asiatischen Namen, die ich dafür hier aufführen will, um vorkommenden Falls etwas darüber in der citirten Abhandlung nachlesen zu können. Diese Namen sind:

Baladür, Schariim-Dorü, Spugul, Iriana, Akir kara, Tuchmak, Kapnarr, Scharatsch, Safistan, Tokak, Sufa, Tatiim, Hallilei Sie, Hallilei Sard, Kisil-Jujuriuk, Machmill pedschoen, Busgunsch, Ballilaei, Dschauss, Sirauvant, Saurinjean, Habenill, Hulba, Tumreihan, Igir, Halsun, Assaurun, Tochmae-Kossanae, Costitarch, Katschür, Spora, Sira, Kanapscha, Guilchairi, Dschairr, Siravantitavill, Bichibadian, Chabobar und Omila.

Den Blättern, Blüthen und Früchten darunter sind auch Zeichnungen in Holzschnitten beigegeben worden.

Droguen von Neu-Caledonien. Ueber mehrere durch den Pharmaceuten Bavay aus Neu-Caledonien erhaltene Producte des Pflanzenreichs hat Soubeiran (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 242) einige Mittheilungen gemacht. Dieselben betreffen von

1. *Gardenia Ouliépé*, *G. edulis* und *G. sulcata* eine „Ouliépé" genannte Harzmasse, welche von den Knospen derselben gesammelt wird und zum Dichten der Flöten und Auskitten der durch Aushöhlen von Baumstämmen hergestellten Kähne dient. Sie ist fast geruchlos, gelb, schmeckt widrig aromatisch, auf dem Bruch glasig, wird aber etwa wie Wachs weich und malaxirbar.

2. *Dammara Morii*, *D. ovata* und *D. lanceolata* ein „Kaori" genanntes Harz, welches weissgelb bis gelb, dem Colophonium ähnlich hart und leicht zerreiblich ist, sich in Alkohol löst und durch Destillation ein angenehm riechendes flüchtiges Oel liefert. Ist nicht mit dem ostindischen Dammarharz von Shorea rubusta zu verwechseln.

3. *Morinda tinctoria* die Wurzelrinde, aus welcher Bavay Alizarin dargestellt haben will. Diese Rinde und auch die Blätter werden von den Eingebornen zum Rothfärben der Thierhäute verwandt.

4. *Peziza Auricula* der ganze Pilz, der dort häufig vorkommt, als Nahrungsmittel dienen und in bedeutender Menge nach China ausgeführt werden soll.

5. *Santalum austro-caledonicum*, einem jetzt so ausgerotteten Baume, dass gegenwärtig nur noch die Schösslinge treibende Stumpfe vorhanden sind, das gelbe sehr wohlriechende Holz und das daraus durch Destillation erzielte flüchtige Oel.

6. *Andropogon Schoenanthus*, welche Graminee dort sehr häufig vorkommt und auch angebaut wird, das sehr angenehm riechende ätherische Oel, welches dem *Lemon-Grassöl* von Andropogon citriodorus (Jahresb. für 1859 S. 171) sehr nahe steht.

7. *Melaleuca viridiflora* das flüchtige Oel aus den Blättern derselben. Dasselbe ist farblos oder gelb, sehr scharf aromatisch und riecht ähnlich wie das officinelle Cajeputöl. Es löst sich etwas in Wasser, leichter in Alkohol. Bavay bekam davon 5 Gram-

men aus 1 Pfund der Blätter, vermochte dasselbe aber nicht mit Chlorophyll grün zu färben, wie das officinelle

Oleum Cajeputi vorzukommen pflegt, allein dieses Oel ist natürlich ja auch farblos und gewöhnlich nur durch Kupfer grün gefärbt (Jahresb. für 1867 S. 349).

Betain $= C^{10}H^{22}NO^{4}$. Diese im Saft der Beta vulgaris vorkommende Base (Jahresb. für 1869 S. 164) ist von Scheibler (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 155) mit interessanten Ergebnissen weiter untersucht worden.

Im krystallisirten Zustande enthält das Betain 2 Atome Krystallwasser entsprechend der Formel $C^{10}H^{22}NO^{4}+2HO$.

Das *salzsaure Betain* bildet schöne, farblose, luftbeständige, tafelartige Krystalle, welche wasserfrei sind und der Formel $C^{10}H^{22}NO^{4}+HCl$ entsprechen, und ein in schönen Krystallen anschiessendes Doppelsalz davon mit Goldchlorid ist nach der Formel $C^{10}H^{22}N^{4}O+HCl+AuCl^{3}$ zusammengesetzt.

Scheibler zeigt ferner, dass dieses Betain auch künstlich durch wechselseitige Umsetzung von Trimethylamin und Monochloressigsäure dargestellt werden kann.

Wegen der gleichen Zusammensetzung und wegen des gleichen Verhaltens, beim Destilliren mit Kalihydrat unter Aufschäumen eine grosse Menge reines Trimethylamin zu liefern, hatte Scheibler schon das vorige Mal vermuthet, dess das

Oxyneurin $= C^{10}H^{22}NO^{4}$, welches Liebreich (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin II, 12 und 167) inzwischen durch Oxydation des Trimethyloxäthylammoniums dargestellt hatte, auch wohl mit dem Betain identisch seyn könne, die Vergleichung mit demselben aber Liebreich überlassen, welche derselbe (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 161) nun auch schon ausgeführt hat, mit dem sehr merkwürdigen Resultat, dass das Betain sowohl mit diesem Oxyneurin, als auch mit der Base, welche Scheibler durch Behandlung von Trimethylamin mit Monochloressigsäure bekommen hatte, völlig chemisch identisch ist. — Das Speciellere darüber gehört nicht hierher.

II. Pharmacie.

A. Allgemeine Angelegenheiten.

Gewichte. Wie wichtig es ist, nach Einführung des Grammengewichts (Jahresb. für 1867 S. 194) in die practische Ausübung der Heilkunde beim Verordnen der Arzneimittel die Gewichtsmengen derselben nicht durch blosse Zahlen, sondern zugleich mit Worten auszudrücken, zeigt folgende im „Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 254“ mitgetheilter Vorfall: Ein Arzt hatte für ein 1½jähriges schwaches Kind verordnet:

Calomel 0,05
Extrait thébaique 0,005
Sucre pulvérisé 0,2
à diviser en 5 paquets à donner d'heure en heure.

Der Receptarius verwendet dazu nun 5 Centigrammen = 0,05 Opiumextract (anstatt 5 Milligrammen = 0,005) und das Kind stirbt nach 9 Stunden, nachdem es erst 4 Pulver in Zwischenräumen von je 1 Stunde bekommen hatte.

Man könnte nun wohl sagen, dass der Receptarius genau hätte zusehen sollen, aber der sehr unangenehme Vorfall wäre doch wahrscheinlich wohl vermieden worden, wenn der Arzt

Calomel un Centigramm
Extrait thébaique un Milligramm
Sucre pulvérisé quatre Centigramms
faites cinq paquets semblables

geschrieben hätte, selbst wenn statt des „un“ auch die Zahl 1 und statt des „quatre“ die Zahl 4 gesetzt worden wäre.

Da nun dergleichen selbst in Frankreich vorkommen kann, wo die Recepte nur nach Grammen verfasst werden, so sind offenbar solche Missgriffe noch viel mehr in deutschen Landen zu befürchten, in welche das Verordnen nach Grammen erst seit 1867 eingeführt worden ist, nicht bloss von Seiten der Receptarien, sondern auch schon von Aerzten bei der Abfassung der Recepte, und erklärt es daher Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 261) noch einmal für durchaus wünschenswerth, dass Aerzte auf ihren Recepten die Gewichte nur mit Worten ausdrücken möchten. — So lange keine gesetzliche Verfügung darüber gegeben wird, dürfte jedoch dieser sehr begründete Wunsch wohl nicht allgemein in Erfüllung gehen.

Tropfenzähler. Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 129) hat ein solches Instrument, wie es von Lebaigne (Jahresb. für 1868 S. 178) angegeben worden ist, und wie er es auf dem Lager von Warmbrunn, Quilitz & C. in Berlin antraf, im Holzschnitt vorgestellt und beschrieben. Ich weise auf den citirten Jahresbericht hin, worin bereits ausführlich darüber berichtet worden ist mit dem Bemerken, dass Hager ihn vortrefflich befunden hat und wünscht, dass ihn Glasbläser nicht unrichtig construiren möchten, damit man ihn in der Praxis nicht unbrauchbar finde und vergesse, wie solches mit dem, allerdings unpractischer construirten und daher ganz in Vergessenheit gekommenen Salleron'schen Tropfenzähler der Fall gewesen sey. Bis zu einem gewissen Grade scheint auch der Tropfenzähler von Mann (Jahresb. für 1863 S. 74) unbeachtet geblieben zu seyn.

Die Wichtigkeit eines gut construirten Tropfenzählers in der pharmaceutischen und medicinischen Praxis ist unbestreitbar und auch schon in den citirten Jahresberichten erörtert worden.

Aufbewahrung roher und zubereiteter Arzneikörper. Mit einer Reihe von Beobachtungen und Versuchen zeigt Baudrimont (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XI, Mai), wie der *Stanniol* wegen seiner Undurchdringlichkeit und Undurchsichtigkeit erfolgreich zur Umhüllung vieler Arzneistoffe benutzt werden kann, um dieselben gegen die Veränderungen zu schützen, welche sie durch Luft, Licht und Feuchtigkeit erfahren, so wie auch um fleischige Früchte gegen Austrocknen und Verderben auf längere Zeit zu bewahren, und ist er in Folge seiner Erfahrungen der Ansicht dass, nachdem der Stanniol schon lange in der Industrie für solche Zwecke (Einhüllen der Genuss- und Nahrungsmittel, des Schnupftabacks, der Seife, Würste und Käse, des zweifach-schwefelsauren Natrons für die künstliche Bereitung gewisser Mineralwasser etc., Auslegen von Schiebladen, Kasten und Schachteln) eine weitverbreitete und bewährte Anwendung gefunden hätte, die Zeit gekommen sey, wo man davon auch eine vortheilhafte Anwendung in die Apotheken einführen sollte. (Ganz fern ist der Stanniol zu diesem Zwecke jedoch den Apotheken nicht geblieben, denn welcher Pharmaceut kennt nicht die schon lange übliche Einhüllung von Bibergeil, Moschus und Vanille? Diese Anwendung ist aber nur auf solche einzelne Gegenstände beschränkt geblieben, vielleicht weil man die Zweckmässigkeit auch für andere nicht ahnte oder auch das meist bleihaltige Zinn für nachtheilig und gesetzwidrig hielt, und jedenfalls bedarf auch die von Baudrimont beanspruchte allgemeinere Verwendung des Stanniols für solche Zwecke eine gehörige Aufmerksamkeit und Wahl.)

Soll der Stanniol wirklich schützend wirken, so ist es immer erforderlich, die Gegenstände damit ringsum möglichst vollkommen, dicht und fest anschliessend zu umgeben.

Baudrimont fand z. B., dass Cacaobutter, welche geschmolzen in ein Glasgefäss gegossen worden war, und von der zuweilen ein Theil verbraucht wurde, leicht ranzig wurde, dass dieses aber

nicht stattfand, wenn er sie zu quadratischen Tafeln ausgegossen und diese gut in Stanniol eingeschlossen hätte.

Ein Stück kaustischen Kalks von 92,2 Grammen, welches gut in ein doppeltes Blatt von Stanniol eingewickelt worden war, hatte nach 4 Monaten erst 1,8 Grammen in Gewicht zugenommen, und löschte sich mit Wasser noch sehr kräftig.

Stücke von Chlorcalcium und Schwefelleber, so wie klare Krystalle von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron hatten in einer gut anschliessenden Hülle von Stanniol nach mehreren Wochen ihr Gewicht nur um einige Tausendstel vermehrt oder vermindert.

Besonders zweckmässig und empfehlenswerth fand **Baudrimont** eine Stanniol-Einschliessung bei Citronen und Orangen, und selbst um vieles wirksamer als eine Ueberziehung derselben mit dem dazu empfohlenen Collodium, wie folgende Tabelle ausweist. Es hatten nämlich durch Eintrocknen in Gewichtsprocenten verloren in:

		1 Monat	2 Monat	3 Monat
Citronen	ganz unbedeckt . . .	28,25	41,87	43,75
„	mit Collodium bedeckt .	23,56	29,00	0
„	mit Stanniol bedeckt .	0	1,58	3,16
„	mit Collodium und Stanniol	1,01	1,82	0
Orangen	ganz unbedeckt . . .	19,74	25,76	0
„	mit Collodium bedeckt .	13,22	22,48	0
„	mit Stanniol bedeckt .	2,37	4,99	0
„	mit Collodium und Stanniol	1,65	2,91	0

Ausserdem waren diese Früchte in der Stanniolhülle auch sehr gut geblieben, mit Ausnahme von 2 Citronen, bei denen aber offenbar der Stanniol nicht ringsum angeschlossen hatte. Auch fand **Baudrimont** ein Aufbewahren dieser Früchte in Sand oder in Kleie ungleich weniger wirksam.

Jedenfalls dürfte aber der Stanniol zu diesem pharmaceutischen Gebrauch doch wohl reines Zinn oder in gewissen Fällen nur sehr wenig bleihaltig seyn müssen (vergl. weiter unten den Artikel „Stannum foliatum").

Prüfung der Extracte, Tincturen, Syrupe, Speisen, Getränke und ähnlicher organischer Substanzen auf *Kupfer*. Hierzu hat **Hager** (Pharmac. Centralhalle XI, 249) ein einfahes Verfahren angegeben, welches auf der Ausziehung des Kupfers mit metallischem Zink beruht und welches auch zu einer genauen quantitativen Bestimmung des Kupfers verwandt werden kann.

Das Zink dazu muss zu dünnen Stäben geformt und diese aussen völlig glatt und blank geschabt worden seyn.

Will man nun ein dunkel gefärbtes, schleimiges oder trübes Liquidum auf Kupfer prüfen, so macht man dasselbe mit Salzsäure mässig sauer, stellt einige der glatten Zinkstäbe hinein und beobachtet sie von 15 zu 15 Minuten. Zeigt sich dann nach einer halben Stunde an den abgewaschenen Zinkstäben kein brauner Be-

schlag, so kann man völlige Abwesenheit von Kupfer annehmen, bemerkt man aber daran einen solchen braunen Beschlag, so rührt er von Kupfer her, welches im Vergleich mit festem Kupfermetall ein etwa 50 Mal so grosses Volum einnimmt und daher selbst bei sehr geringen Mengen leicht und sicher zu beobachten ist. Sehr wesentlich ist es aber dabei, dass man das Liquidum mit Salzsäure nicht zu sauer mache, damit dieser Kupferbeschlag durch eine zu stürmische Entwickelung von Wasserstoffgas nicht von den Zinkstäben abgestossen wird.

Beobachtet man nun in dieser Weise den Kupferbeschlag, und will man dann das Kupfer noch bestimmter analytisch nachweisen und quantitativ feststellen, so zieht man die Stäbe der Reihe nach heraus, taucht sie zum Abspülen in etwas + 60 bis 80° warmes und mit Salzsäure ganz schwach sauer gemachtes Wasser, trocknet sie, schabt auf weissem Papier den braunen Anflug mit einem Messer ab, und stellt sie wieder in die auf Kupfer zu prüfende Flüssigkeit so oft wiederholend, bis nach 1 Stunde kein Beschlag mehr erfolgt. In gleicher Weise zieht man auch aus dem mit Salzsäure schwach sauer gemachten Spülwasser etwa hineingekommenes Kupfer mit einem anderen Zinkstab aus, um dieses dem übrigen beizufügen. Hat man farblose und klare Flüssigkeiten, so kann man auch nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure kleine Schnitzel von blankem Zink hineinwerfen, bis diese sich nicht mehr braun beschlagen, wobei überschüssiges Zink nicht hinderlich wird, indem auch jener braune von den Stäben abgeschabte und sorgfältig gesammelte Beschlag aus Kupfer und Zink besteht und, gleich wie jene Zinkschnitzel, von diesem Zink befreit werden muss. Zu diesem Endzweck übergiesst man das gesammelte zinkhaltige Kupfer mit einer Salzsäure, welche etwa 10 Procent wasserfreie Säure enthält, worin sich das Zink mit Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst, welche Lösung man schliesslich durch Wärme unterstützt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Das dabei ungelöst zurückgebliebene Kupfer bildet nun braune Flocken, die man sich nach dem Verdünnen mit Alkohol absetzen lässt, darauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether abwäscht, trocknet und wägt. Das so erhaltene Kupfer kann nun in Säuren gelöst und durch bekannte Reactionen völlig constatirt werden.

Alkohol, Ammoniaksalze und organische Säuren sind der Ausziehung etc. des Kupfers in dieser Weise nicht hinderlich, aber bei Gegenwart von Salpetersäure verläuft die Prüfung, wie leicht zu ermässigen, weniger glatt und vollkommen.

Hager führt dann einige Beispiele von mehreren solchen kupferfreien Flüssigkeiten vor, denen er absichtlich Minima von Kupfer zugesetzt hatte und dann nach seinem Verfahren behandelte, und zwar mit Erfolgen, welche demselben ein schönes Zeugniss sowohl über die leichte Ausführbarkeit als auch über ausserordentliche Empfindlichkeit gewähren. Es will in Folge derselben nur scheinen dass, wenn die Liquida schon Bodensätze haben oder bei der Behandlung bekommen, und wenn Körper zugegen sind, die

das Kupfer fällen, wie z. B. Gerbsäure, welche namentlich bei Extracten eine ausgedehnte Rolle spielt, die Behandlung mit den Zinkstäben nicht allein länger fortgesetzt, sondern auch das Liquidum mehrere Male nach einander mit Salzsäure angesäuert und zweckmässige Erwärmung zu Hülfe gezogen werden muss, wenn man alles Kupfer herausziehen will.

Uebrigens ist leicht einzusehen, dass auch auf diesem Wege nur Kupfer in Gestalt von seinen Oxyden oder Salzen herauszubekommen ist, nicht aber, wenn es in Gestalt von kleinen metallischen Spänchen vorhanden ist, wie solches bei Succus Liquiritiae und überhaupt bei Extracten der Fall ist, wenn man sie in kupfernen Gefässen abdampft und zum Rühren das Kupfer abschabende Spatel anwendet. Solche Kupferspänchen sucht man bekanntlich mechanisch durch Auflösen in Wasser, Absetzenlassen und Abschlämmen abzutrennen etc.

Reinigung der Retorten von löslichen Salzrückständen nach Destillationen, wie z. B. vom schwefelsauren Kali und Natron nach der Destillation von Salpetersäure und Salzsäure. Lehmann (Pharmac. Centralhalle XI, 139) empfiehlt dieses in der Art auszuführen, dass man die Retorte bis an die Mündung des Halses ganz mit Wasser füllt und dann umgekehrt in ein Gefäss mit Wasser stellt. Es ist klar, dass sich das Salz in dem dasselbe berührenden Wasser löst und die specifisch schwerere Salzlösung in dem Wasser durch den Hals hindurch niedersinkt, wofür dann immer wieder neues Wasser zu dem Salz hinaufgetrieben wird, bis sich alles aufgelöst hat. Bei einer tubulirten Retorte muss der Stöpsel in dem Tubus natürlich gut befestigt werden. Ein denkender Arbeiter dürfte wohl schon immer so verfahren haben.

B. Pharmacie der unorganischen Körper.

I. Electronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

Hydrogenium. Wasserstoff.

Aqua communis. Unter der Ueberschrift „Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers“ ist von Trommsdorff (Zeitschrift für analytische Chemie VIII, 330—369 und IX, 157—177) eine eben so wichtige als interessante Arbeit mitgetheilt worden, welche gewiss allen sehr angenehm seyn wird, welche wie so häufig in die Lage kommen, die Wasser der Brunnen, Flüsse, Quellen etc. chemisch zu untersuchen und zu beurtheilen, die aber für die Grenzen dieses Berichts zu umfangreich ist, daher ich sie hier um so mehr nur nachweisen zu sollen glaube, als sie keinen kürzeren Auszug gestattet und ganz in den Bereich der analytischen Chemie gehört.

Um Wasser gegen das sogenannte Faulwerden zu schützen empfiehlt Runge (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 434) das schon von seinem Urgrossvater dazu benutzte metallische Eisen, welches seinerseits darin wohl rostet, aber dem Wasser weder sich selbst noch andere schädliche Stoffe mittheilt, und er glaubt die Wirkung des Eisens mit der Annahme erklären zu können, dass dasselbe den von dem Wasser aus der Luft eingesogenen Sauerstoff binde, welcher das Verderben oder Faulen des Wassers bedinge. Er empfiehlt daher 1) Gefässe von Eisenblech für Wasser, namentlich auf Seereisen; 2) Einlegen von Eisen in die Kühlfässer der Destillir-Apparate; 3) Einlegen von Eisenfeile in die Gefässe mit *Blutegeln*, welche dann z. B. 6 Monate gesund blieben, obwohl er das Wasser nicht erneuerte, sondern nur in dem Maasse ersetzte, als es verdunstete. Das Wasser wurde nicht faul, und an der gerosteten Eisenfeile hatten die Egel ihren Schleim abgestreift. Ferner 4) Einlegen von Nägeln in das Wasser für Vögel in Käfichen etc.

Gunning (am angef. O.) hat das Wasser der Maas, nach dessen Genuss sowohl Durchfall als auch andere nachtheilige Folgen hervorgerufen werden sollen, durch Vermischen von 1 Eimer desselben mit 0,032 Grammen trocknem Eisenchlorid angeblich ganz unschädlich und selbst fähig gemacht, die Wirkungen des Maaswassers zu beseitigen. Durch das Eisenchlorid erzeugte sich in dem Wasser ein Bodensatz, allein in dem davon abgeklärten Wasser war kein Eisen oder freie Salzsäure zu finden, aber Gunning liess dem Wasser vor dem Trinken doch auf jene 0,032 Grammen Eisenchlorid noch 0,085 Grammen Soda zusetzen.

Sulphur. Schwefel.

Lallemand (Compt. rend. LXX, 182) hat gefunden, dass der Schwefel in ganz analoger Art, wie von dem Phosphor bekannt ist, durch den Einfluss des Sonnenlichts aus seinem löslichen Zustande in eine unlösliche Modification übergeht. Man kann diesen Uebergang am besten beobachten, wenn man eine gesättigte Lösung des Schwefels in reinem Schwefelkohlenstoff in einem zugeschmolzenen Glasgefäss auf die Weise dem Einfluss des Sonnenlichts unterwirft, dass man die Strahlen desselben durch eine Quarz- oder Glaslinse concentrirt auf die Lösung dirigirt; da, wo das Lichtbündel dann in die Lösung eintritt, sieht man schon in wenig Secunden einen gelben Fleck von unlöslichem Schwefel entstehen, der sich dann immer weiter vermehrt, während die Intensität des anderseits austretenden Lichts immer mehr abnimmt. Besonders am Einfallpunkte des Lichts, aber auch auf dem Wege seines Durchgangs sieht man die Lösung des Schwefels trübe werden und den unlöslichen Schwefel in Gestalt von höchst fein zertheilten Partikelchen sich ausscheiden. Eine prismatische Analyse des austretenden Lichts weist aus, dass in dem Spectrum alle Strahlen zwischen den Linien G und H fehlen und dass das äu-

sserste Violett ganz verschwunden ist. Von der Linie A bis zu G dagegen ist das Spectrum ganz unverändert geblieben und enthält keine andere Linien als das Sonnenspectrum. Folglich ist die den chemischen Strahlen entsprechende lebendige Kraft von der Lösung absorbirt und zur Moleculararbeit verwendet.

In dieser Art kann man auch sehr schön den Uebergang des gewöhnlichen Phosphors in den rothen amorphen beobachten, wenn man eine Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff dem Einfluss des durch eine Linse concentrirten Lichtbündels aussetzt. Die Verwandlung des Phosphors erfolgt aber weit langsamer wie beim Schwefel.

Die Verwandlung des löslichen Schwefels zu dem unlöslichen ist von Berthelot (Compt. rend. LXX, 935) bestätigt und noch weiter erforscht worden, worauf ich hier hinweise.

Acidum sulphuricum. Für die Prüfung der *Schwefelsäure* auf Arsenik wendet man nach Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 201) die von Bettendorf (Jahresb. für 1869 S. 194) empfohlene Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure auf die Weise an, dass man eine Messerspitze voll reines Zinnchlorür in eine Proberöhre mit 4 bis 6 C.C. reiner Salzsäure von 1,124 specif. Gewicht zur Lösung bringt und nun 2 bis 3 C.C. der zu prüfenden Schwefelsäure tropfenweise und unter vorsichtigem Umschütteln zufügt, wobei starke Erhitzung stattfindet, zuweilen auch ein weisser Niederschlag, den man aber durch tropfenweise zugefügte Salzsäure völlig wieder zur Lösung bringen muss. Ist nun kein Arsenik vorhanden, so bleibt die Mischung selbst nach längerem Stehen klar und farblos, wäre aber auch nur $^{1}/_{500000}$ Arseniger- oder Arseniksäure vorhanden, so färbt sie sich bald gelb, später bräunlich und dann setzt sich, wie Bettendorf gelehrt hat, etwas zinnhaltiges metallisches Arsenik langsam daraus ab.

Da das käufliche krystallisirte Zinnchlorür (Zinnsalz) bekanntlich sehr oft nicht richtig beschaffen ist, so dürfte es wohl sicherer seyn, wenn man das Reagens ganz nach Bettendorf's Vorschrift bereitet, und einfach dasselbe zu der Schwefelsäure oder diese zu dem Reagens setzt.

Struve (Zeitschrift für analytische Chemie IX, 34) hat die Quantitäten der schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd bestimmt, welche 100 Theile concentrirter Schwefelsäure = $\dot{H}\ddot{S}$ (a) und rauchender Schwefelsäure (b) aufzulösen vermögen, und gefunden, dass sie lösen von

	(a)	(b)	
Schwefelsaurem Baryt	5,69	15,89	Theile
Schwefelsaurem Strontian	5,68	9,77	„
Schwefelsaurem Kalk	2,03	10,17	„
Schwefelsaurem Bleioxyd	0,13	4,19	„

Wie bekannt, so scheiden diese gesättigten Lösungen beim Verdünnen mit Wasser oder beim Anziehen von Wasser aus der Luft sehr viel von den gelösten Salzen wieder ab.

Hydrogenium sulphuratum. Ueber den Einfluss der Aufbewahrungsweise auf die Conservirung des *Schwefelwasserstoffs* in seiner als Reagens bekanntlich unentbehrlichen Lösung in Wasser sind unter Vogel's Leitung von Raab (Buchn. N. Repert. XIX, 10) viele Versuche angestellt worden. Derselbe hat fast jede denkbare Aufbewahrung geprüft, welche den so häufigen Gebrauch desselben gestattet, und gefunden, dass sich das Schwefelwasserstoffwasser noch am besten, aber auch nicht völlig, in Flaschen hält, die man mit einem guten Kork verschliesst und umgekehrt in einen mit Wasser gefüllten Steintopf stellt.

Die Zersetzung dieses Reagens erfolgt bekanntlich durch Sauerstoff der damit in Berührung befindlichen Luft, welcher damit Wasser bildet und den Schwefel abscheidet, aber Raab hat auch die frühere Beobachtung von Herzog bestätigt, dass sich darin, wenn Luft und selbst nur Tageslicht concurriren, auch Spuren von schwefelsaurem Ammoniak erzeugen.

Nitrogenium. Stickstoff.

Zur Bereitung des reinen *Stickgases* kann nach Levy (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. I, 293) das zweifach chromsaure Ammoniumoxyd = $\dot{N}H^4\ddot{C}r^2$ sehr zweckmässig und vortheilhaft angewandt werden, indem es sich beim Erhitzen in einer Retorte ganz einfach auch

$$\dot{N}H^4\ddot{C}r^2 = \begin{cases} N \\ 4HO \\ Cr^2O^3 \end{cases}$$

in gasförmig weggehendes Stickgas, in sich condensirendes Wasser und in zurückbleibendes grünes Chromoxyd umsetzt, welches letztere beliebig verwerthet werden kann.

Nitrogenium oxydulatum = NO. An die im Jahresberichte für 1865 S. 96 und 109 mitgetheilten Anwendungen des *Stickoxydulgases* schliessen sich neue von Limousin (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. IV, 230), worüber ich hier nur einige Andeutungen zu den von demselben geprüften und vorgelegten Eigenschaften des Stickoxydulgases machen kann.

Bei +4 bis 5° absorbirt Wasser etwa sein gleiches, aber unter Druck je nach demselben mehrere Volumina. Das mit seinem gleichen Volum gesättigte Wasser schmeckt angenehm süsslich und theilt diesen Geschmack auch anderen Getränken (Wein etc.) mit. Nach Damarquay soll es eine die Verdauung befördernde und abführende Wirkung haben, und Limousin erklärt es für ein angenehmes und ganz unschädliches Getränk, indem er zuweilen 2 Flaschen (Weinflaschen?) voll davon an einem Tage allein oder mit Wein vermischt getrunken, und danach nur eine schwache Erregung und Wärme, ähnlich wie von Wein empfunden hat.

Viel reichlicher wird das Gas von Aether absorbirt, der bei −12° sein 8faches Volum davon aufnimmt und dadurch eine sehr bedeutende Tension bekommt, in Folge welcher er rasch und mit

Erzeugung starker Kälte verdunstet und daher wohl als lokales Anästheticum gute Dienste leisten dürfte.

Sättigt man eine Mischung von Alkohol und Aether mit dem Stickoxydulgas, so stillen einige Tropfen davon, mit Baumwolle applicirt, Zahnweh augenblicklich. Der Dampf von diesem Liquidum bewirkt beim Einathmen ein sehr angenehmes Gefühl in den Lungen, aber nicht den scharfen Reiz wie blosser Dampf von Aether.

Acidum nitricum. Die wasserfreie *Salpetersäure* ist bekanntich zuerst von Deville (Jahresb. für 1850 S. 72) aus salpeterlsaurem Silberoxyd durch Chlorgas dargestellt worden. Odel & Vignon (Compt. rend. LXIX, 1142) haben nun gezeigt, dass das Chlorgas zweckmässiger durch Chlorsalpetersäure ersetzt werden kann. Diese Chlorsalpetersäure = NO^4Cl dazu wird erhalten, wenn man Phosphoroxychlorid = PO^3Cl^2 auf salpetersaures Bleioxyd oder besser salpetersaures Silberoxyd einwirken lässt und dann destillirt; nach

$$\frac{AgO + NO^5}{PO^3Cl^2} = \begin{cases} AgCl \\ PO^5 \\ NO^4Cl \end{cases}$$

erzeugen sich einerseits Chlorsilber und Phosphorsäure, welche zurückbleiben, und Chlorsalpetersäure, welche davon abdestillirt. Dieselbe ist eine blassgelbe Flüssigkeit, welche bei +5° siedet, bei —31° noch nicht erstarrt und mit Wasser sogleich in Salpetersäure und in Salzsäure übergeht, welche sich dann wiederum zu Königswasser umsetzen. Lässt man nun diese Chlorsalpetersäure in ähnlicher Art, wie nach Deville Chlorgas, auf salpetersaures Silberoxyd einwirken, so erfolgt nach

$$\frac{AgO + NO^5}{NO^4Cl} = \begin{cases} AgCl \\ 2NO^5 \end{cases}$$

eine einfache Umsetzung zu Chlorsilber und zu 2 Atomen wasserfreier Salpetersäure, deren Eigenschaften und leicht stattfindende Zersetzung unter heftiger Explosion schon im Jahresberichte für 1849 S. 90 mitgetheilt worden sind. Man kann die Chlorsalpetersäure auch gleich bei ihrer Bildung direct in den Apparat mit sal petersaurem Silberoxyd einführen.

Ueber die Nachweisung der Salpetersäure mittelst Brucin werden neue Erfahrungen weiter unten beim Brucin vorkommen.

Phosphorus. Phosphor.

Die schon von Bonz 1788 gemachte und bald darauf von Thénard richtig befundene und weiter verfolgte Angabe, dass der *Phosphor* nach viele Male wiederholten Destillationen beim Erstarren, namentlich wenn die Abkühlung rasch erfolge, schwarz auftrete, in Folge dessen sehr häufig von einer *schwarzen* allotropischen Form des Phosphors bald nur referirend bald anzweifelnd die Rede ist, hatte Blondlot schon 1866 als richtig beobachtet, und hat er sie jetzt

(Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 447) nochmals einer mehrseitigen genaueren Prüfung unterworfen, ohne jedoch die Existenz einer schwarzen allotropischen Modification klar und sicher nachweisen zu können, indem die angestellten Versuche zu der Annahme führen, dass er irgend einen anderen flüchtigen Körper in nicht erkenn- und bestimmbarer Menge enthalte, der ihn beim Erkalten färbe, wenn die schwarze Farbe wirklich eintritt, indem diese Färbung nicht jeder Phosphor bekommt. Namentlich vermuthete er, dass eine höchst geringe Menge von Quecksilber die Ursache der Färbung sey, indem er einen Phosphor, der mit Quecksilber in Berührung gewesen war und solches daran kaum noch zu bemerken war, nach der Destillation zu einer schwarzen Masse erstarren sah. Als er dann Phosphor und etwas Quecksilber unter Wasser 5 bis 6 Stunden lang im Schmelzen erhalten hatte, war der Phosphor noch farblos, wurde aber beim Erkalten schwarz und beim neuen Schmelzen wieder farblos. Auf diese Weise kann man 50 Grammen Phosphor mit 1 Centigramm Quecksilber die schwarze Farbe ertheilen, ohne dass das Quecksilber dabei ganz verschwindet.

Der auf diese Weise erhaltene schwarze Phosphor ist nicht homogen, sondern man kann in der Phosphormasse zahlreiche und darin ungleich vertheilte schwarze Punkte erkennen, welche die Farbe in der Masse ungleich bedingen, so dass sie nur beim raschen Erstarren gleichförmig schwarz aussieht, sonst je nach der Vertheilung nur hier und da schwarz, an anderen Stellen mehr oder weniger oder auch gar nicht gefärbt erscheint. Behandelt man einen solchen schwarzen Phosphor mit Schwefelkohlenstoff, so löst er sich auf mit Zurücklassung der ihn schwarz färbenden Punkte, so dass man sie abfiltriren, mit Schwefelkohlenstoff abwaschen und dann untersuchen kann, wiewohl Blondlot davon nur 1 bis 2 Centigrammen aus 100 Grammen schwarzem Phosphor bekam, so dass er damit nur nachzuweisen im Stande war, dass Quecksilber darin einen Bestandtheil ausmacht, mochte der schwarze Körper aus mit Quecksilber absichtlich geschwärzten oder aus käuflichen nach Thénard's Angabe durch Destillation geschwärzten Phosphor erhalten worden seyn. Blondlot fand jedoch, dass ein schwarzer und in der angeführten Art einen Gehalt an Quecksilber bekundender Phosphor nach einer 4 bis 5maligen Rectification wohl noch schwarz auftritt, dann aber keine Spur von Quecksilber mehr enthält. Das Quecksilber mag also die Schwärzung befördern, ist aber nicht wesentlich nothwendig dazu. Das den Phosphor schwärzende Pigment ist flüchtiger wie der Phosphor selbst, und daher erscheinen die davon zuerst übergehenden Portionen eine schwärzere Farbe zu haben wie die nachher folgenden.

Blondlot glaubt aus diesen und noch anderen Versuchen jedoch folgern zu können, dass der Phosphor des Handels, wenn er bei der Destillation schwarz werde, irgendwie und wo mit Quecksilber in Berührung gewesen sey, ohne die Natur des schwar-

zen Pigments nachweisen zu können, und jedenfalls bekundet der schwarze Phosphor keine eigenthümliche allotropische Modification.

Nach diesen Versuchen kann die schwarze Farbe des Phosphors auch von noch etwas Anderem abhängen, nämlich von Arsenik und von Schwefeleisen (Jahresb. für 1854 S. 82). Durch Arsenik tritt bekanntlich die schwarze Farbe auf, wenn sich der Phosphor beim Aufbewahren oxydirt und das metallische Arsenik auf der Oberfläche zurückbleibt.

Sollte es sich mit jenem fraglichen Pigment nicht ähnlich verhalten, wie im Jahresberichte für 1856 S. 78 beim Schwefel von Mitscherlich nachgewiesen wurde?

Rademaker (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 507) hat einen Phosphor auf den Gehalt an Arsenik quantitativ untersucht. Der Phosphor wurde auf bekannte Weise in Phosphorsäure verwandelt und diese nun bis zur völligen Ausfällung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Den entstandenen Niederschlag betrachtet Rademaker als AsS^5, während er bekanntlich doch nur ein Gemenge von AsS^3 und 2S ist. Inzwischen bekam er darum doch ein richtiges Resultat dadurch, dass er den Niederschlag regelrecht in eine Lösung von arseniger Säure verwandelte und daraus AsS^3 durch Schwefelwasserstoff niederschlug. Aus 100 Grammen bekam er von diesem AsS^3 15 Grains oder fast 1 Gramm (mithin etwa 11,5 Grains metallischen Arseniks).

Acidum phosphoricum. Bei mehreren neuen sorgfältig beobachteten Darstellungen der Phosphorsäure ist Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 1) zu einigen anderen Erfahrungen gekommen, wie vor etwa 3 Jahren (Jahresb. für 1867 S. 198).

Zunächst hat er sich dabei nun überzeugt, dass 12 Theile Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht zur Oxydation von 1 Theil Phosphor zu Phosphorsäure nicht völlig ausreichen, denn als er 1 Unze Phosphor mit 12 Unzen Salpetersäure von genannter Stärke in einer Porcellanschale übergoss, einen Glastrichter umgekehrt darüber stellte, dann zuerst auf einem Wasserbade und nachher auf einem Sandbade bis zur völligen Lösung des Phosphors erwärmte und nun zur Austreibung etwa unzersetzt gebliebener Salpetersäure weiter und stärker erhitzte, begann sehr bald eine Ausscheidung von metallischem Arsenik in kleinen schwarzen und glänzenden Flittern und, nachdem die Flüssigkeit syrupdick geworden war, ein Hervorbrechen kleiner Flämmchen, welche von der Erzeugung des selbstentzündlichen (nicht, wie Fresenius angibt, des nicht selbstentzündlichen) Phosphorwasserstoffgases herrührten. Es fehlte also an Salpetersäure bis zu dem Grade, dass das directe Oxydationsproduct ausser Phosphorsäure und Arseniksäure auch noch so viele phosphorige Säure enthielt, dass sie bei dem Einkochen nicht allein aus der Arseniksäure metallisches Arsenik auszuscheiden vermochte, sondern hierauf auch noch mit den Bestandtheilen von Wasser nach der Gleichung

$$\frac{4PO^3}{3HO}\Big\} = \Big\{\frac{PH^3}{3PO^5}$$

einerseits Phosphorwasserstoff und anderseits Phosphorsäure hervorbrachte. Bei einem zweiten Darstellungsversuche mit 2 Unzen Phosphor und 24 Unzen Salpetersäure von genannter Stärke suchte Rieckher genauer die Temperaturgrade zu bestimmen, bei denen jene Reactionen der Reihe nach stattfinden:

Bis zu $+90^\circ$ war der Phosphor unter wohl bekannten Erscheinungen allmälig zur völligen Auflösung gekommen und die Lösung enthielt dann ausser Phosphorsäure und Arseniksäure noch viele phosphorige Säure und Salpetersäure, welche letztere ihre Oxydation der phosphorigen Säure unter Entwickelung rother Dämpfe von NO^4 bei $+100^\circ$ begann und darauf immer weiter steigerte, bis sie bei $+124^\circ$ ziemlich beendet war und schon bei $+130^\circ$ Dämpfe von NO^5 erschienen, welche sich wiederum bei $+160^\circ$ nur noch wenig und bei $+190^\circ$ gar nicht mehr zeigten. Von da an verlor die nun schon ölartige Flüssigkeit ohne siedende Bewegung bis zu $+285^\circ$ nur Wasser ohne irgend eine sichtbare andere Veränderung, namentlich keine Abscheidung von metallischem Arsenik und auch noch keine Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas, deren Erscheinen mithin eine noch höhere Temperatur erfordert, welche Rieckher hier nicht weiter verfolgte, vielleicht weil er es für unpractisch hielt, bei der Bereitung der Phosphorsäure die dazu nöthige Hitze anzuwenden, indem er fand, dass die Phosphorsäure schon bei $+285^\circ$ die Porcellanschale angegriffen hatte und daher Thonerde (soll wohl „Kieselerde" heissen) beim Auflösen in Wasser ausschied. Die von dieser Erde abfiltrirte Flüssigkeit zeigte bei der Prüfung bestimmt einen Gehalt an phosphoriger Säure (dass aber neben dieser phosphorigen Säure noch unveränderte Salpetersäure vorkommen und diese zwischen $+130^\circ$ und 190° ohne auf jene zu wirken weggehen soll, dürfte, wenn die Beobachtung richtig ist, wohl nur mit der Annahme zu erklären seyn, dass sie wegen ihrer grösseren Concentration und wegen der starken Hitze nicht auf phosphorige Säure zu wirken im Stande sey, wie z. B. selbst Zink von heisser Salpetersäure von 1,48 sp. Gew. nicht angegriffen wird).

Zwei andere Bereitungs-Versuche mit 12 Theilen Salpetersäure auf 1 Theil Phosphor, wovon der eine in einem Kolben und der andere in einer Retorte mit Vorlage unternommen wurde, verliefen unter gleichen Erscheinungen und Erfolgen, nur fand die Reaction der Salpetersäure auf die phosphorige Säure in der völligen Lösung des Phosphors nicht schon zwischen $+100$ und 124°, sondern erst zwischen $+115$ und 135° statt.

Dagegen hat Rieckher nun gefunden, dass eine von phosphoriger Säure völlig freie Phosphorsäure erhalten werden kann, wenn man auf allemal 1 Theil Phosphor 14 Theile Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht verwendet und diese damit in einer Retorte mit Vorlage in der Weise behandelt, dass man sie anfangs auf $+60$ bis 70°, nach einer gewissen Zeit bis zu $+80-90^\circ$,

schliesslich auf +100° erhitzt, und die bei jeder Erhitzungsstufe überdestillirte Salpetersäure jedes Mal wieder zurückgiesst. Diese Temperaturen genau hervorzubringen und zu erhalten, fand Rieckher mit einem Wasserbade, welches Schacht und Hirsch dazu empfohlen haben, sehr schwer, und mit einem Sandbade, welches Hager dazu angibt, kaum erreichbar, dagegen sehr leicht, wenn man den unteren Theil der Retorte mit einem engmaschigen Netz von Eisendraht doppelt und dicht anschliessend belegt und das Erhitzen mit einer Lampe ausführt, die beliebig weggezogen und wieder untergeschoben werden kann. Die weitere Erhitzung kann dann immerhin in einem Sandbade geschehen und schliesslich bis zu +175 getrieben werden, worauf man die Säure frei von Salpetersäure und von phosphoriger Säure finden wird. Jedenfalls muss sie vor der weiteren Behandlung aber doch noch darauf geprüft und, wenn man noch einen Rückhalt darin erkennt, in bekannter Weise noch einmal mit etwas Salpetersäure behandelt und ein etwaiger Ueberschuss davon durch Erhitzen bis schliesslich auf +175° wieder ausgetrieben werden. Erst dann löst man sie in Wasser, schlägt vorhandenes Arsenik durch Schwefelwasserstoff nieder und verdünnt sie mit Wasser bis zum verlangten spec. Gewichte.

Das Verdunsten und schliessliche Austreiben überschüssiger Salpetersäure bis zu +175° kann sowohl in der Retorte als auch nach dem Ausgiessen in einer Porcellanschale geschehen, in welcher letzteren man schneller zum Ziele kommt. Retorten von böhmischem Glas werden von der Phosphorsäure noch nicht bei +270 bis 285° angegriffen, dagegen wohl Porcellan, selbst das Berliner.

Für die Prüfung der Phosphorsäure auf phosphorige Säure verwendet Rieckher eine Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 30 Theilen Wasser, womit man die Phosphorsäure von der officinellen Stärke (oder eine concentrirtere bis zu derselben verdünnte) zu gleichen Volumen versetzt und allmälig auf etwa +80° erwärmt. Die phosphorige Säure scheidet dann bekanntlich metallisches Quecksilber im grauen getödteten Zustande ab, welches jedoch bei höchst geringen Mengen von phosphoriger Säure nur ein entsprechendes Opalesciren des klaren Gemisches bewirkt.

Rieckher hat endlich gefunden, dass in der Phosphorsäure vorhandene Arseniksäure durch die phosphorige Säure, wenn ihre Menge dazu hinreicht oder grösser ist und wenn man die nöthige Hitze hervorbringt, vollständig zu sich ausscheidendem metallischen Arsenik reducirt wird, dass dagegen die völlige Umsetzung der etwa vorhandenen oder bei der Reduction der Arseniksäure übrig bleibenden phosphorigen Säure mit Wasser zu Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff durch starke Erhitzung vielleicht niemals, wenigstens nicht in practischer Art, völlig erreichbar ist.

Für die Prüfung der Phosphorsäure auf Arsenik kann jedenfalls das Bettendorf'sche Reagens (Jahresb. für 1869 S. 194 und S. 255 dieses Berichts) direct angewandt werden.

Arsenicum. Arsenik.

Arsenicum metallicum. Bekanntlich hat das *Arsenik* gleich nach seiner hüttenmännischen Gewinnung ein dem Silber sehr ähnliches weisses und glänzendes Ansehen, bekommt aber dann bald eine matte schmutzig schwärzlich-graue Oberfläche, welche man von einem superficiell erzeugten Suboxyd abzuleiten pflegt (die aber auch eine der von Bettendorff (Jahresb. für 1867 S. 203) nachgewiesenen allotropischen Formen des Arseniks seyn zu können scheint. Böttger (Jahresbericht des physic. Vereins zu Frankfurt für 1868—1869 und daraus in „Buchn. N. Repert. XIX, 496") hat nun gezeigt, dass man das äusserlich so veränderte Arsenik von seinem schmutzigen Ueberzuge durch dieselbe Behandlung befreien und ihm die verlorene silberglänzende Oberfläche wieder ertheilen kann, welche Wöhler (Jahresb. für 1843 S. 409) für den Phosphor so vortrefflich anwendbar gefunden hat, nämlich durch Erhitzen mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali unter Zusatz von Schwefelsäure:

Man übergiesst nämlich das Arsenik in einer Porcellanschale oder in einem Kolben mit einer mässig starken Lösung von dem Kalibichromat, setzt etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, erhitzt einige Minuten lang damit, wäscht ihn darauf sorgfältig zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Er hat dann den richtigen Silberglanz, den er beibehält, wenn man ihn in Glasröhren hermetisch zuschmilzt.

Zur *Trennung* von Arsenik, Antimon und Zinn, welche bekanntlich sehr häufig auszuführen vorkommt und ungeachtet aller Bestrebungen noch immer viele Schwierigkeiten darbietet, hatte F. W. Clarke (Americ. Journ. of Science. Jan. 1870) ein neues anscheinend einfaches und gutes Verfahren angegeben. Inzwischen hat Wittstein (Dessen Vierteljahresschrift für Pharmac. XIX, 552) dasselbe unter seiner Leitung von A. B. Clarke einer sehr genauen Prüfung unterziehen lassen, bei welcher dasselbe ganz unbrauchbar befunden worden ist, so dass ich hier darüber nichts weiter anführe.

Die *Reaction* auf Arsenik mit einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure nach Bettendorff (Jahresb. für 1869 S. 194) ist sowohl von Wittstein (Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XIX, 590) als auch von Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 201) versucht, bestätigt und vom Ersteren zur Prüfung der Salzsäure und vom Letzteren zur Prüfung von Schwefelsäure, Salzsäure, Brechweinstein, und Bismuthum subnitricum specieller anzuwenden gelehrt worden, wie ich solches schon im vorigen Jahresberichte für Salzsäure und alle wichtigeren Antimonpräparate gethan hatte. Man kann dieses Reagens offenbar auch direct zur Entdeckung von Arsenik in der Phosphorsäure anwenden.

Uebrigens nimmt Kessler (Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 384) die Entdeckung des so verschiedenen Verhaltens von Arsenik und Antimon gegen Zinnchlorür für sich in Anspruch, indem er

schon 1861 in Poggendorff's Annalen CXIII, 134—144) darauf aufmerksam gemacht habe, und räumt er daher Bettendorff nur das Verdienst ein, die allgemeinere Anwendung und den Grad der Empfindlichkeit der Reaction genauer bewirkt und erforscht zu haben.

Ausserdem hat Kessler seit der Zeit häufig Gelegenheit gehabt, Brechweinstein auf Arsenik mit Zinnchlorür zu prüfen und einen grösseren oder geringeren Gehalt an Arsenik darin nachzuweisen, so wie auch Apotheken-Visitatoren auf diese einfache und sichere Prüfungsweise aufmerksam zu machen. Kessler verwendet dabei jedoch immer nur eine Salzsäure von 1,12 spec. Gew.

Stibium. Antimon.

Tartarus stibiatus. Die im vorigen Jahresberichte S. 210 nach Bettendorff angeführte Prüfung des *Brechweinsteins* auf Arsenik ist von Wittstein (Dessen Vierteljahresschrift XIX, 431) bestätigt worden. Derselbe löste nämlich eine Messerspitze voll Brechweinstein in reiner Salzsäure von 1,13 specif. Gewicht auf und fügte einige Tropfen einer ziemlich concentrirten Lösung von Zinnchlorür hinzu; da nun nach einigen Stunden noch keine sichtbare Veränderung eingetreten war, so liess er 1 Tropfen einer Lösung von arseniger Säure in Wasser hineinfallen, worauf schon nach 2 Minuten die Flüssigkeit sich dunkelbraun färbte und dann schwärzliche Flocken absetzte.

Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 202) hat das Bettendorff'sche Reagens zur Entdeckung von Arsenik in Brechweinstein vortrefflich befunden. Derselbe schüttet eine starke Messerspitze voll davon und 2 Messerspitzen voll Zinnchlorür zusammen in eine Proberöhre, fügt 4 bis 5 C.C. Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht hinzu, schüttelt bis zur Lösung und vermischt diese noch mit 2 bis 3 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure, wodurch sich das Gemisch stark erhitzt, und war diese Erhitzung zur völligen klaren Lösung noch nicht genügend, so muss man mit einer Spiritusflamme zu Hülfe kommen. Je nach der Menge von Arsenik wird sich die farblose und klare Flüssigkeit gleich oder nach einigen Stunden gelb färben und hierauf metallisches Arsenik absetzen.

Sollte es in allen Fällen nicht klarer und sicherer seyn, wenn man das Reagens ganz nach der Vorschrift von Bettendorff bereitet (da das käufliche krystallisirte Zinnchlorür oder Zinnsalz häufig nicht richtig beschaffen ist) und dasselbe, wie ich im vorigen Jahresberichte S. 197 angab, zu der Lösung von Brechweinstein in Salzsäure setzt? wie solches auch Wittstein gethan hat.

Nach der im vorigen Jahresberichte S. 209 von Stromeyer angegebenen Methode hat Brandberg (Upsala Läkareförenings Förhandlingar V, 229) mehrere Proben von Brechweinstein auf Arsenik untersucht. Eine Probe aus einer Apotheke gab allmälig einen flockigen Niederschlag von Schwefelarsenik, eine andere gab nur eine schwache citronengelbe Färbung. Ein gewöhnlicher Brech-

weinstein von Hasche & Woge in Hamburg zeigte sich arsenikhaltig, aber ein mit „purissimus" bezeichneter von derselben Firma dagegen arsenikfrei.

Einer von diesen Brechweinsteinen, welcher arsenikhaltig befunden worden war, wurde umkrystallisirt: die ersten Krystalle waren dann frei von Arsenik, die folgenden zeigten nur eine gelbe Färbung, und die Mutterlauge gab einen gelben Niederschlag, woraus Brandberg folgert, dass eine Umkrystallisirung ein gutes Mittel darbiete, um aus einem arsenikhaltigen Brechweinstein ein arsenikfreies Präparat herzustellen.

Was dann die Ausführung der Stromeyer'schen Prüfung selbst anbetrifft, so hat Brandberg gefunden, dass man dieselbe nicht in der Kälte, sondern bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen müsse, weil sonst auch Schwefelantimon niederfalle, und dass man, wenn dies der Fall wäre, die Flüssigkeit gelinde erwärme, damit sich dasselbe wieder auflöse. Eine andere Vorsichtsregel besteht nach ihm darin, dass das Gasrohr, durch welches der Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, im Innern mit Salzsäure stark angefeuchtet wird, weil sich in dem eintauchenden Ende des Rohrs sonst Schwefelantimon erzeuge. Bei Befolgung dieser Regeln erklärt Brandberg die Prüfungsweise von Stromeyer für ausserordentlich empfindlich und geeignet, die Geruchsprobe ganz zu verdrängen.

Inzwischen hatte Brandberg bis dahin das Verfahren von Stromeyer in Hager's Pharmac. Centralhalle gelesen, worin es Hager anders, wie Stromeyer, dargestellt hatte, nämlich so, dass man einerseits 2 Grammen Brechweinstein in 4 Grammen Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht lösen, anderseits eine grössere Menge von gleich starker Salzsäure mit Schwefelwasserstoff sättigen und dann mit $1/2$ oder $1/3$ Salzsäure verdünnen solle, um nun 30 Grammen dieser Schwefelwasserstoff enthaltenden Salzsäure zu jener Brechweinsteinlösung zu setzen und verschlossen zur Abscheidung von Schwefelarsenik ruhig zu stellen. Als er aber nachher von dem Verfahren von Stromeyer in Wittstein's Vierteljahresschrift richtige Kunde bekommen hatte (genau so wie ich es im vorigen Jahresberichte referirte), gibt er der Prüfung nach Stromeyer's Angabe nach seinen Versuchen einen entschiedenen Vorzug.

Sulfidum stibiosum. In der im vorigen Jahresberichte S. 3 unter No. 7 aufgeführten neuen schwedischen Pharmacopoe ist S. 211 und 212 vorgeschrieben worden, dass das in Apotheken aufzunehmende

Stibium sulphuratum nigrum (Antimonium crudum) so weit wie möglich frei von Schwefelarsenik seyn soll, und dass das daraus herzustellende

Stibium sulphuratum nigrum laevigatum nicht allein fein gestossen und dann in bekannter Weise wirklich auf einem Reibstein mit Wasser so lange präparirt werde, bis darin keine glänzenden

Punkte mehr erkannt werden können, sondern dass es dann auch noch ohne vorheriges Trocknen mit der Hälfte seines Gewichts Ammoniakliquor in einer verschlossenen Flasche 5 Tage lang unter öfterem Durchschütteln macerirt, nun ausgewaschen, getrocknet und wieder zerrieben werden soll. Der Zweck dieser letzteren Behandlung ist offenbar kein anderer, als einen etwaigen Gehalt an Schwefelarsenik daraus zu entfernen, was sich schon daraus kundgibt, dass die Pharmacopoe eine Prüfungsweise hinzufügt, nach welcher kein Arsenik in dem Präparate mehr zu erkennen seyn soll: nämlich man soll 1 Gramm desselben mit 4 Grammen reinem salpetersauren Natron mischen, das Gemisch in einem Porcellantiegel verpuffen, die erkaltete Masse mit Wasser aufweichen, das Ungelöste abfiltriren, das Filtrat mit Salpetersäure bis zur ganz schwach sauren Reaction (vix acidus) und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzen, wodurch nun gar keine Abscheidung von braunrothem arseniksauren Silberoxyd erfolgen darf.

Diese Prüfungsweise erklärt Lidén (Upsala Läkareförenings Förhandlingar. V, 552) nur dann für genügend redigirt, wenn das Präparat keine *grössere* Beimischung von Schwefelarsenik enthalten darf, aber nicht, wenn dasselbe ganz frei davon seyn soll; denn als Lidén die Prüfung mit einem nur wenig Arsenik enthaltenden Präparate anstellte und dabei den Begriff von „vix acidus" möglichst inne zu halten strebte, bekam er durch salpetersaures Silberoxyd kein rothes arseniksaures Silberoxyd abgeschieden, wiewohl dieselbe Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Salmiak durch schwefelsaure Talkerde und Ammoniak ganz bestimmt arseniksaure Ammoniak-Talkerde abschied. Will also die Pharmacopoe völlige Abwesenheit von Arsenik in dem Präparat, so muss sie bei der filtrirten Lösung von der verpufften Masse eine absolute Neutralisirung mit Salpetersäure fordern und dann erst das salpetersaure Silberoxyd zusetzen lassen, oder noch besser und sicherer macht man sie bestimmt sauer, fügt nun salpetersaures Silberoxyd hinzu und schichtet vorsichtig oben auf die Mischung einige Tropfen Ammoniakliquor, weil dann da, wo dieser Liquor die exacte Neutralisirung bewirkt, das rothe arseniksaure Silberoxyd deutlich erkennbar auftritt, auch wenn nur unbedeutende Mengen von Arsenik vorhanden sind, oder man versetzt die durch Salpetersäure schwach übersättigte Flüssigkeit mit Salmiak und hierauf mit schwefelsaurer Talkerde und Ammoniak, um arseniksaure Ammoniak-Talkerde zur Fällung zu bringen, wenn überhaupt Arsenik vorhanden ist. (Die gewiss sehr beachtenswerthe Prüfung nach Bettendorff mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (S. 255 d. Berichts) scheint Lidén noch nicht bekannt gewesen zu seyn).

Unter Anwendung der so eben erwähnten Verbesserungen in der von der schwedischen Pharmacopoe angegebenen Prüfung fand Lidén mittelst derselben in allen ihm zu Gebote stehenden Proben von Antimonium crudum mehr oder weniger Schwefelarsenik, und um nun zu erfahren, bis zu welchem Grade der Ammoniakliquor im Stande sey, dasselbe daraus zu entfernen, unterwarf er

ein sorgfältig nach den Vorschriften der schwedischen Pharmacopoe präparirtes und mit Ammoniakliquor behandeltes Präparat derselben Prüfung:

Zunächst versetzte er den von dem Präparate abfiltrirten Ammoniakliquor mit Salzsäure, welche eine ansehnliche Menge eines gelbrothen Niederschlags daraus abschied, der im Ansehen grösstentheils Schwefelantimon zu seyn schien, der aber doch bei der verbesserten Prüfungsweise einen Gehalt an Arsenik herausstellte, wiewohl dem Augenmaass nach durchaus nicht grösser, wie ihn das ursprüngliche Antimonium crudum ausgewiesen hatte. Als Lidén dann das mit Ammoniakliquor behandelte Präparat derselben Prüfung unterwarf, fand er auch darin noch Arsenik, allerdings in geringerer, aber doch noch deutlich nachweisbarer Menge.

Aus diesen Versuchen folgt also entschieden, dass der Ammoniakliquor den Gehalt an Schwefelarsenik allerdings etwas vermindern kann, dass man aber, wenn in dem Präparat bei einer richtigen Prüfung noch Arsenik erkannt wird, keineswegs folgern darf, dass dasselbe nicht vorschriftsmässig bereitet worden sey.

Zu ähnlichen Resultaten, wie Lidén, ist auch Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 313) bei der Behandlung des lävigirten Schwefelantimons gekommen, dass nämlich durch Behandeln desselben mit Ammoniakliquor zwar ein grosser Theil, aber nicht alles Schwefelarsenik ausgezogen wird, auch nicht immer absolut, wenn man noch kohlensaures Ammoniak dabei mit zu Hülfe zieht, wiewohl dieses dabei treffliche Dienste leistet, und scheint Hager dasselbe selbst als das eigentliche Ausziehemittel und den Ammoniakliquor nur als ein vorarbeitendes Aufschliessungsmittel zu betrachten, wozu aber das Schwefelantimon mit demselben erhitzt werden muss, und erfolgt das Ausziehen des Schwefelarseniks nach Hager am vollständigsten, wenn man das lävigirte Schwefelantimon auf folgende Weise behandelt:

Man übergiesst 100 Theile desselben mit 5 Theilen Ammoniakliquor und der nöthigen Menge von Wasser, erhitzt die halbflüssige Masse in einem Kolben im Wasserbade 1 Stunde lang, fügt nun 3 bis 4 Theile zerfallenes kohlensaures Ammoniak hinzu, lässt unter öfterem Durchschütteln mehrere Stunden oder 1 Tag lang an einem temperirten Orte stehen, verdünnt nun mit mehr Wasser, filtrirt, wäscht völlig mit Wasser aus und lässt an einem nur mässig warmen Orte trocknen. (Ref. scheint es sehr fraglich, dass das kohlensaure Ammoniak erst das eigentliche Ausziehmittel für das Schwefelarsenik sey, und wahrscheinlich dürfte dasselbe Resultat erzielt werden, wenn man statt dessen mehr Ammoniakliquor anwendet und damit nach der schwedischen Pharmacopoe nicht erhitzt, sondern 5 Tage lang maceriren lässt).

Zur Auffindung von Schwefelarsenik in dem präparirten Schwefelantimon bringt Hager die vorhin erwähnte Bettendorff'sche Arsenikprobe auf folgende Weise in Anwendung:

Man schüttelt in einem geräumigen Kölbchen 15 Grammen lävigirtes Schwefelantimon mit 15 Tropfen Ammoniakliquor und 15

C.C. Wasser durch einander, lässt unter zweckmässigem Bewegen einmal aufkochen, setzt 1 Gramm zerfallenes kohlensaures Ammoniak hinzu, lässt unter öfterem Durchschütteln 1 Stunde lang stehen und abkühlen, bringt die Masse auf ein doppeltes und befeuchtetes Filtrum, lässt abtropfen und wäscht den Filterinhalt einige Male mit etwas Wasser nach. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 4 C.C. Salzsäure von 1,124 aufgelöst, die Lösung in eine Proberöhre gebracht, darin mit 2,5 Decigrammen chlorsauren Kali versetzt und erwärmt, wobei vollständige Oxydation des Schwefels, Antimons und Arseniks erfolgt. Dann kocht man bis zur völligen Austreibung des freien Chlors und unterchloriger Säure, setzt eine starke Messerspitze voll Chlornatrium und eben so viel Zinnchlorür hinzu, bewirkt unter gelinder Erwärmung völlige Lösung und setzt nun 1/2 Volum reiner concentrirter Schwefelsäure tropfenweise und unter jedesmaligem Durchschütteln hinzu, wobei sich, wenn Arsenik vorhanden, die Flüssigkeit schon dunkel färbt. Nach 1/4 Stunde setzt man derselben 5 C.C. Wasser und 10 C.C. Salzsäure zu, schüttelt gut durch einander und stellt ruhig, wobei sich das Arsenik in Gestalt von graubraunen Flecken absetzt und die Flüssigkeit farblos übrig lässt. Man kann es dann sammeln, wägen etc. Hager meint, dass die Beschreibung dieses Verfahrens zwar lang, die Ausführung desselben aber auch eben so kurz sey. (Ref. sieht übrigens nicht ein, warum man sich das Bettendorff'sche Reagens nicht für mehrere Verwendungen vorräthig machen und dasselbe dann einfach zu den vorbereiteten Flüssigkeiten setzen soll, hier z. B. zu der nach dem Austreiben des freien Chlors und unterchlorigen Säure zurückbleibenden Flüssigkeit. Aber dagegen bietet die Vorbereitung der mit dem Bettendorff'schen Reagens auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit, wie sie Hager angibt, dadurch einen Vortheil, dass dieselbe nur wenig Antimon und dafür den grössten Theil des Arseniks aus einer grösseren Menge von dem Präparat auf einen kleinen Raum concentrirt enthält).

Als Hager nach seiner Methode sieben verschiedene Sorten von lävigirtem Antimonglanz auf Arsenik prüfte, fand er in allen Schwefelarsenik selbst bis zu 0,36 Proc., aber nach der angeführten Behandluug mit kaustischem und kohlensaurem Ammoniak in 5 Sorten derselben nur noch geringe Andeutungen auf Arsenik und in 2 Sorten auch diese nicht mehr.

Im Uebrigen zieht Hager gegen die Forderung der Pharmacopoeen zu Felde, dass das lävigirte Schwefelantimon frei von Arsenik seyn solle, weil er die Ansicht, dass ein von Arsenik total freies Schwefelantimon therapeutisch werthlos sey, für wohl begründet hält, und weil er in jener Forderung einen wahren Hohn auf die Wirklichkeit erblickt, indem ein Grauspiessglanzerz ohne Arsenik ein Unding sey, wie ein französischer Zeitungscorrespondent ohne Lüge. (Hierbei erlaubt sich Ref. zu bemerken, 1) dass für jene therapeutische Werthlosigkeit noch keine entscheidende Thatsachen vorliegen, sondern es vielmehr scheinen will, wie wenn

das von Schroff — Jahresb. für 1852 S. 99 — ganz unschädlich befundene Schwefelarsenik sich bei der Anwendung des Schwefelantimons gar nicht an den Wirkungen desselben betheilige, und 2) dass wohl arsenikfreie Spiessglanzerze natürlich vorkommen, wie z. B. das von der Casparizeche (Jahresb. für 1856 S. 87) und würden Pharmacopoeen daher ganz einfach verfahren können, wenn sie diese Sorte bestimmt vorschrieben, statt dass sie die Herbeischaffung eines arsenikfreien Schwefelantimons der pharmaceutischen Praxis anheimstellen. Dass endlich die Pharmacopoeen ein arsenikfreies Schwefelantimon fordern, scheint Ref. gerade nicht in der Sorge begründet zu liegen, dass mit einem arsenikhaltigen die Patienten vergiftet werden könnten, sondern eigentlich wohl nur in der Absicht, um gerichtlich chemische Untersuchungen auf Arsenik nicht zu vereiteln, weil dieses Präparat und alle daraus bereiteten Heilmittel, von denen der Brechweinstein selbst bei erkannten Vergiftungen mit zur Rettung angewandt wird, Arsenik in den Organismus bringen können).

Die Ursache, warum man nichts davon höre, dass Revisoren ein arsenikhaltiges Schwefelantimon in Apotheken angetroffen hätten, glaubt Hager endlich weniger darin suchen zu dürfen, dass sie dasselbe überall arsenikfrei gefunden hätten, sondern viel mehr darin, dass sie die Untersuchung desselben wegen der Umstände, welche die Prüfung involvire, unterlassen hätten, und er rechnet ihnen auch diese Unterlassung selbst als keine Sünde an, weil man ja Umstände, Möglichkeit und Praxis erwägen müsse. — Durch Bettendorff's Reagens ist übrigens die Prüfung nicht mehr weitläufig zu nennen. —

Stibium sulphuratum aurantiacum. In dem nach Mitscherlich's Methode auf nassem Wege bereiteten *Goldschwefel* hat Wurtz (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 456) constant mechanisch beigemengten Schwefel gefunden, den er einfach mit Schwefelkohlenstoff daraus auszuziehen vermochte, und dessen Hineinkommen er dadurch zu erklären sucht, dass sich bei dem Kochen des Gemenges von kohlensaurem Natron, Kalk, Dreifach-Schwefelantimon und Schwefel mit Wasser eine Flüssigkeit bilden soll, welche neben dem Natriumsulfantimoniat $= 3NaS + Sb^5$ auch unterschwefligsaures Natron $= NaO + S^2O^2$ enthalte, so dass, wenn man sie mit Salzsäure ausfälle, das erstere in bekannter Weise unter Bildung von Chlornatrium und Schwefelwasserstoff den Goldschwefel $= SbS^5$ liefere, aus dem letzteren dagegen unter Bildung von Chlornatrium und Wasser die unterschweflige Säure $= S^2O^2$ in Freiheit gesetzt werde, aus welcher dann in doppelter Weise der den Goldschwefel sich beimischenden Schwefel resultire, nämlich durch ihre im freien Zustande wohl bekannte rasche Spaltung in Schwefel und in schweflige Säure $= SO^2$, und darauf durch Umsetzung von allemal 5 Atomen der SO^2 mit 5 Atomen des aus dem Natriumsulfantimoniat erzeugten Schwefelwasserstoffs zu Schwefel, Wasser und pentathioniger Säure $= S^5O^5$ (Jahresb. für 1846 S. 67).

Um einen factischen Beweis für diese Erklärung zu gewinnen, fällte Wurtz die von dem kohlensauren Kalk etc. abfiltrirte Lauge durch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd völlig aus, filtrirte den aus Schwefelantimon und Schwefelsilber gemischten Niederschlag ab, concentrirte das Filtrat angemessen durch Verdunsten, und dann war darin die Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron leicht und sicher nachzuweisen.

Den Hergang bei dem Kochen des oben erwähnten Gemisches glaubt Wurtz daher in folgender Art vorstellen zu müssen: der Kalk gibt mit dem kohlensauren Natron kohlensauren Kalk und kaustisches Natron, dieses Natron erzeugt darauf mit dem Schwefel das unterschwefligsaure Natron und Schwefelnatrium, und das letztere bildet wiederum mit dem Schwefelantimon ein Natriumsulfantimonit, wobei aber Schwefelnatrium übrig bleibt, welches mit dem Sauerstoff der Luft zerfällt einerseits in Schwefel, der das Natriumsulfantimonit in Natriumsulfantimoniat verwandelt und in kaustisches Natron, welches mit neuem Schwefel denselben Process, wie zu Anfang, wiederholt erneuert, bis der Schwefel ganz verbraucht worden. Wurtz stellt diese Processe, mit Ausnahme des ersteren für die Erzeugung von kaustischem Natron durch den Kalk, der Reihe nach in folgender, mit einem ungewöhnlichen Atomgewicht für Natrium verfassten und daher überhaupt nicht allgemein verständlichen Formeln an:

$$5\left[\left.\begin{matrix}Na^3\\Na^3\end{matrix}\right\}O^3+4S\right] = 5\left[\left.\begin{matrix}S^2O''\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2+\left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\}S^2\right]$$

$$\left.\begin{matrix}Na^6\\Na^6\end{matrix}\right\}S^6+2(Sb^2S^3) = 2\left[\begin{matrix}Sb^2S^3\\3Na^2S\end{matrix}\right]$$

$$2\left[\left.\begin{matrix}Sb^2S^3\\3Na^2S\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\}S^2+\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}\right] = 2\left[\left.\begin{matrix}Sb^2S^5\\3Na^2S\end{matrix}\right\}+\left.\begin{matrix}Na^2\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2\right]$$

während sie sich nach der bisher in diesen Jahresberichten befolgten Formulirung =

$$\left.\begin{matrix}15\dot{Na}\\20S\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}5\dot{Na}\ddot{S}\\10NaS = \left\{\begin{matrix}6+2\overset{'''}{S}b = 2\acute{Na}^3\overset{'''}{S}b \text{ — }\\4+4O = \left\{\begin{matrix}4S \text{ ——— }\\4NaO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\Bigg\} = 2\acute{Na}^3\overset{'''''}{S}b$$

offenbar einfacher und deutlicher auffassen lassen. (Im „N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIV, 102" ist Wurtz's neue Theorie weder klar noch richtig dargestellt).

Das alles sieht auf den ersten Blick allerdings ganz plausibel aus, aber dennoch liegt darin eben so viel Wahres wie Unwahres, wenn man nach Mitscherlich's Vorschrift mit richtigen Verhältnissen von den Materialien operirt, welche Wurtz aber unerwähnt lässt, und möge es daher dem Practiker erlaubt seyn, einige rectificirende Bemerkungen daran zu knüpfen.

Zunächst ist hinreichend bekannt, dass sich bei dem Kochen der Materialien mit Wasser kein weggehender neuer gasförmiger Körper erzeugt, und dass die Bildung des Natriumsulfantimoniats ohne alle Aufnahme von Sauerstoff, mithin auch unter Ausschluss der Luft erfolgt.

Mitscherlich forderte ferner für ein anderthalbstündiges Kochen mit Wasser eine Mischung von 12 Theilen entwässertem kohlensauren Natron = 18 Atome, 13 Theilen Kalk = 36 Atome, 18 Theilen Antimonium crudum = 8 Atome und $3^1/_4$ Theil Schwefel = 16 Atome. Ohne irgendwie das von **Mitscherlich** dadurch erstrebte Ziel zu verrücken, müssen die 18 Theile Antimonium crudum auf 17 Theile vermindert werden, und zwar in Folge der erst nach seiner Zeit (Jahresb. für 1856 S. 87) für nothwendig gefundenen Herabsetzung des Aequivalentgewichts vom Antimon von 1612,903 auf 1503,8, weil man sonst eine entspechende Menge von Natriumsulfantimonit in der Flüssigkeit behalten würde. Ohne jede Verrückung des theoretischen Projects kann man auch für die practische Ausführung der Operationen noch einige nicht unwesentliche Erleichterungen in der Vorschrift anbringen, wenn man nämlich 32,5 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron $=\dot{Na}\ddot{C}+10\dot{H}O$ anstatt der 12 Theile von diesem entwässerten Salze anwendet, indem man dann die Entwässerung nicht nöthig hat, und wenn man nur $8^2/_3$ Theile = 24 Atome Kalk anwendet, indem derselbe ja keinen anderen Zweck hat, als die Entkohlensäuerung des Natronsalzes und hierzu nur 18 Atome erforderlich sind, so dass doch noch $^1/_3$ davon übrig bleibt, was dann in so weit, als keine fremden Körper darin vorkommen, in voluminöses Kalkhydrat übergeht, welches die Abscheidung der Lauge von dem ungelösten Rückstande bekanntlich sehr erschwert und unnöthigerweise noch ungleich viel mehr erschweren würde, wenn man überhaupt 13 Theile Kalk nach der Vorschrift nehmen wollte. Einen Kalk, von dem $8^2/_3$ Theile nicht leisten können, was sie hier sollen, dürfte auch wohl kein practischer Apotheker verwenden.

Mit den hiernach berichtigten und verbesserten Verhältnissen der Materialien stellt sich, wie schon **Mitscherlich** zeigte, der Process der Wechselwirkung durch folgende Gleichung

$$\begin{array}{lll} & \text{Theile} & \text{Atome} \\ \dot{Na}\ddot{C} & 12\ (=32{,}5\,\dot{Na}\ddot{C}+10\dot{H}O) & =18 \\ CaO & 8^2/_3 & =24 \\ SbS^3 & 17 & =\ \ 8 \\ S & 3^1/_4 & =16 \end{array}\left.\vphantom{\begin{array}{l}a\\a\\a\\a\\a\end{array}}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 5\overset{\prime}{Na}{}^3\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Sb} \\ 3\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} \\ 18\dot{Ca}\ddot{C} \\ 6\dot{Ca}\dot{H} \end{array}\right.$$

in seinem Endresultat dar, und von den Producten geht nur das Natriumsulfantimoniat in Lösung, während die 3 übrigen Producte mit einander gemengt auf dem Filtrum bleiben. Von dem vielen antimonsauren Natron ist in der neuen Theorie von **Wurtz** keine Rede, und scheint **Wurtz** auch weder an die mit der Erzeugung von 5 Atomen Natriumsulfantimoniat nothwendig verbundene Bildung von 3 Atomen antimonsaurem Natron gedacht, noch das letztere in dem ungelösten Rückstande gesucht zu haben. Ist aber die Theorie von **Mitscherlich** richtig, worüber wohl kein Zweifel mehr besteht, so kann die abfiltrirte Flüssigkeit neben dem Natriumsulfantimoniat auch kein unterschwefligsaures Natron enthalten, oder doch nur in Folge eines davon ganz unabhängigen

Nebenprocesses, wenn man nämlich relativ mehr kohlensaures Natron und Schwefel anwendet, und zwar dann auch nur auf Kosten dieser Ueberschüsse in der Art, wie Wurtz seinen ersten Process formulirt; aber auch dann würde der bei der Fällung resultirende Schwefel niemals so viel betragen können, wie er es nach der Theorie von Wurtz über die Bildung des Goldschwefels jedenfalls müsste, und wie man auch niemals in demselben gefunden hat. Nun sind allerdings in der Vorschrift die Verhältnisse der Materialien durch einige Practiker mehrfach willkürlich verändert, in Folge welcher Veränderung sich der besagte Nebenprocess dem Normalprocess wohl anschliessen und dadurch die Beimischung von Schwefel wohl erklären lassen könnte; aber hier ist noch ein anderer Umstand zu berücksictigen: Wurtz scheint nämlich anzunehmen, dass man die vom Rückstande abfiltrirte Lauge direct mit Salzsäure ausfälle; in Fabriken mag solches regelwidrig häufig genug geschehen, aber es ist längst bekannt und daher auch in Pharmacopoeen vorgeschrieben, dass man, um einen reinen Goldschwefel zu erhalten, das Natriumsulfantimoniat aus der Lauge durch Verdunsten erst auskrystallisiren, dann wieder lösen und nun erst mit Salzsäure fällen muss, und da ist es denn doch wohl nicht wahrscheinlich, dass das durch einen eventuellen Nebenprocess erzeugte unterschwefligsaure Natron mit in die Krystalle eingehen sollte, weil es bekanntlich höchst leichtlöslich ist.

Ein geringer Gehalt an freiem Schwefel ist schon häufig genug im Goldschwefel gefunden und, wo man ihn darin fand, offenbar die Folge einer gesetzwidrigen Bereitung gewesen, sey es nun durch die directe Fällung mit Salzsäure, wenn nach dem vorhin erwähnten Nebenprocesse unterschwefligsaures Natron darin vorhanden war, oder durch zu langes Stehen der gefällten Flüssigkeit vor dem Abfiltriren, wobei der absorbirt gebliebene Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft in Wasser und in Schwefel übergeht, oder durch ein Multisulfuretum von Natrium in dem Natriumsulfantimoniat, wenn man zu viel Schwefel bei dem Kochen anwandte etc.

Als ich schon lange diesen Artikel verfasst hatte, kommt mir das Novemberheft von dem „Archiv der Pharmacie 1870" zur Hand und finde ich darin S. 107 einen Aufsatz von Prof. Ludwig, der sich an die Angaben von Wurtz anschliesst, ohne dieselben speciell vorzulegen, und wonach sowohl Theorie als auch Praxis über die Bereitung des Natriumsulfantimoniats nach der Vorschrift von Mitscherlich unerwartet auf Irrwege gerathen zu seyn scheinen, so dass sich Derselbe, wenn es ihm noch vergönnt wäre, sehr wundern würde, zu erfahren, wie man seine wissenschaftlich und practisch wohl begründete Methode ganz unrichtig interpretiren und die practische Verfolgung derselben in willkürliche Dosirung der Materialien verfallen lassen konnte.

Zunächst weist Ludwig nach, dass er schon vor einigen Jahren bei der Bereitung des Schlippe'schen Salzes die Bildung von unterschwefligsaurem Natron beobachtet und in Folge dessen schon

in der von ihm bearbeiteten zweiten Auflage des Lehrbuchs der Pharmacie von Dr. Marquart (Jahresb. für 1865 S. 1 unter No. 11) eine dessen Erzeugung involvirende Theorie und eine derselben entsprechende rationelle Vorschrift zur Darstellung des Schlippe'schen Salzes gegeben habe, nach welcher er immer gute Resultate erzielt und stets die Beobachtung gemacht hätte, dass dieses Salz immer zuerst krystallisire und das unterschwefligsaure Natron in der Mutterlauge bleibe. Die folgende Gleichung weist diese Theorie und Praxis auf einen Blick aus:

	At.-Gewichte	Theile		Atome		
$\dot{Na}\ddot{C}+10HO$	1287	92	=	9		
CaO	257	32	=		=	$2\dot{Na}^3\dddot{Sb}$
SbS^3	340	24	=	2		$3\dot{Na}\ddot{S}$
S	252	18	=	16		

Die erste Zahlenreihe drückt die der Theorie entsprechende Gewichtsmengen von 9 Atomen $\dot{Na}\ddot{C}+10HO$, 9 Atomen CaO, 2 Atomen SbS^3 und von 16 Atomen S aus, die zweite Reihe dagegen die diesen Atomgewichtsmengen völlig proportional verkleinerten Theile von den Materialien für die practische Behandlung, ausgenommen die für den Kalk, von dem nämlich nur 18 Theile für die Entkohlensäuerung erforderlich seyn würden, aber 14 Theile mehr (zusammen also 32) empföhlen werden, weil derselbe nie ganz rein sey. Unter den Endproducten habe ich als im ungelösten Rückstande verbleibend die entstehenden $9\dot{Ca}\ddot{C}$ und das von den überschüssigen 14 Theilen Kalk sich erzeugende voluminöse Kalkhydrat nicht mit aufgeführt. Diese überschüssige Menge von Kalk ist, wie ich schon oben erörtert habe, überreichlich und in der Praxis unnöthigerweise sehr belästigend gross, und man kann sie ohne Nachtheil bei einem nur einigermaassen guten Kalk noch sehr vermindern, selbst wenn man mit diesem Ueberschuss einen etwaigen Gehalt an Arsenik in Gestalt von arseniksaurem Kalk in den ungelösten Rückstand bringen und dadurch von der Lauge, dem krystallisirten Schlippe'schen Salze und dem Goldschwefel fern zu halten beabsichtigt, aus welchem Grunde gerade Mitscherlich eine doppelt grössere Menge von Kalk vorschrieb, wie nöthig ist, weil man diesen Zweck damit doch nicht erreicht (Jahresber. für 1867 S. 206).

Die durch den Kalk erzeugten 9 Atome NaO sollen sich dann also nach Ludwig mit den 2 Atomen SbS^3 und 16 Atomen Schwefel geradeauf umsetzen in 2 Atome Natriumsulfantimoniat und in 3 Atome unterschwefligsaures Natron, und betrachtet derselbe das letztere Salz, gleichwie Wurtz, als ein von der Bildung des Natriumsulfantimoniats *nothwendig* abhängiges Nebenproduct, welches gleich von Vornherein entsteht und bis zu Ende des Processes ganz intact bleibt, um dann bei der Fällung mit Säuren den dem Goldschwefel sich beimischenden Schwefel zu liefern. Wie sich daneben das Natriumsulfantimoniat erzeugt, hat Ludwig nicht specieller erörtert, während Wurtz, wie oben angeführt, die Ent-

stehung desselben von der gleichzeitigen Reaction des Dreifach-Schwefelantimons auf den Sauerstoff der Luft (!) und auf das neben dem $\dot{Na}\ddot{S}$ entstandene Schwefelnatrium, unter Freiwerden von NaO, abhängig macht, so dass schliesslich reichliche Mengen von sowohl kaustischem Natron als auch von unterschwefligsaurem Natron neben dem Natriumsulfantimoniat in der Lösung vorhanden seyn müssten.

Dass Ludwig nach seiner Vorschrift einen guten Goldschwefel bekam, kann eben so wenig in Abrede gestellt werden, wie seine Erfahrung, dass die Mutterlauge von dem Natriumsulfantimoniat reichlich unterschwefligsaures Natron enthält; um jedoch ein solches Resultat, natürlich nach entsprechend anderen Gewichtsverhältnissen, zu erhalten, würde man die relativen Quantitäten von NaO, SbS^3 und S auch noch mannichfach abändern können. Hätte Ludwig nun aber die erzielte Menge von Goldschwefel mit der angewandten Menge von SbS^3 verglichen, so würde er sogleich erfahren haben, dass er nach seiner theoretisch ausgedachten Vorschrift keineswegs das angewandte SbS^3 völlig in SbS^5 verwandelt bekommen hätte, sondern nur $^5/_8$ davon, und würde er dann den Verbleib der fehlenden $^3/_8$ von dem SbS^3 verfolgt haben, so hätte er diesen Ausfall in Gestalt von antimonsaurem Natron sicher im ungelösten Rückstande mit kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat gemengt angetroffen und damit sich schon überzeugt haben, dass seine Theorie nicht richtig seyn könne.

Der Process verläuft jedenfalls ganz so, wie ihn Mitscherlich dargelegt hat, d. h. $18NaO + 8SbS^3 + 16S$ verwandeln sich einfach in $5(3NaS + SbS^5)$ und in $3(NaO + SbO^5)$, und überschüssige Mengen von Natron und von Schwefel reagiren dann ganz unabhängig von jenem Process für sich auf einander und erzeugen in längst bekannter Weise (allemal $3NaO + 4S = 2NaS$ und $\dot{Na}\ddot{S}$) Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron, wobei wiederum auch je nach den vorhandenen Mengen entweder NaO oder S als überschüssig verbleiben kann, und daraus erklärt es sich einfach, wie Ludwig in der Mutterlauge erhebliche Mengen von $\dot{Na}\ddot{S}$ finden musste; denn vergleicht man die von ihm für seine Theorie berechneten und practisch angewandten relativen Mengen von NaO, SbS^3 und S mit denen von Mitscherlich, so findet man leicht, dass nach Vollendung des Processes von Mitscherlich noch fast die Hälfte von NaO und von S übrig bleiben musste, um für sich zu NaS und $\dot{Na}\ddot{S}$ auf einander zu reagiren. Das neben dem $\dot{Na}\ddot{S}$ nothwendig entstehende NaS hat Ludwig nicht geahnt, daher auch nicht gesucht und gefunden.

Aber auch bei richtigen Atom-Verhältnissen nach Mitscherlich's Vorschrift beginnt der Process gewiss immer damit, dass sich die 16 Atome Schwefel mit 12 Atomen Natron in 4 Atome $\dot{Na}\ddot{S}$ und 8 Atome NaS umsetzen, und dass diese beiden nächsten Producte dann mit den noch übrigen 6 Atomen NaO auf die 8 Atome SbS^3 gemeinschaftlich reagiren, bis mit der Erzeugung von

5 Atomen Natriumsulfantimoniat und 3 Atomen antimonsaurem Natron alles zur Ruhe gekommen ist, und es ist klar, dass, wenn diese letztere Wechselreaction durch das vorschriftsmässige 1½stündige Kochen nicht ganz vollendet wird, was in der voluminösen Kalkmasse um so schwieriger wird, je mehr überschüssiger Kalk vorhanden ist, in dem Filtrat ausser dem Natriumsulfantimoniat auch noch variirende, immer aber nur kleine Mengen von NaS und $\dot{N}a\ddot{S}$ unverwandelt übrig geblieben seyn können, aus welchem letzteren dann, wenn man es durch Krystallisation nicht von dem Natriumsulfantimoniat trennen wollte, dem Goldschwefel jedenfalls ein kleiner Gehalt an freiem Schwefel ertheilt werden würde. In der practischen Anwendung des Verfahrens von Mitscherlich besteht mithin darin eine eben so einfache als wichtige und empfehlenswerthe Verbesserung, dass man das kohlensaure Natron erst für sich mit dem Kalk ätzend macht und dann erst die klare Natronlauge mit dem Schwefelantimon und Schwefel kocht, weil dann für alle Processe keine mechanische Hindernisse vorliegen, und dann kann man sich auch gleichzeitig überzeugen, dass die Flüssigkeit nicht klar bleibt, wie solches der Fall seyn müsste, wenn die Theorien von Wurtz und Ludwig richtig wären, sondern antimonsaures Natron abscheidet, wodurch ³/₈ von dem SbS^3 verloren gehen. Will man diesen Verlust nicht haben, so bleibt nichts anderes übrig, als das Natriumsulfantimoniat nach den bekannten Methoden von Schlippe oder von Duflos darzustellen, oder nach der ursprünglichen Methode einen Sulphur auratum Antimonii *tertiae praecipitationis* durch Kochen von Schwefelantimon und Schwefel mit Kalilauge etc. herzustellen, ein Verfahren, welches nicht bloss den Vortheil darbietet, dass man das gesammte Schwefelantimon in Goldschwefel verwandelt bekommt, sondern auch noch den wesentlichen Vorzug hat, dass die Fällung fast ohne alle Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ausführbar wird, wenn man nicht, wie ursprünglich, gleiche Theile Schwefelantimon und Schwefel mit Kalilauge bis zur Auflösung kocht, weil sich dann ausser Kaliumsulfantimoniat und antimonsaurem Kali auch noch reichlich unterschwefligsaures Kali so wie zwei- und dreifach-Schwefelkalium erzeugen, in Folge welcher sich erst nach 3 bis 4 Vorabfällungen kleinerer Mengen mit Entwickelung von Schwefelwasserstof ein reiner Goldschwefel erzielen lässt, sondern wenn man dabei die Materialien nach dem Mitscherlich'schen Verfahren mit Natron äquilibrirt. Kocht man demnach genau 17 Theile Schwefelantimon und 3¼ Theil Schwefel mit so viel kaustischer Kalilauge, dass diese genau 10,5 Theile KO enthält, bis zur Lösung, so hat man in der von Schwefeleisen etc. aus dem Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit nichts anderes als Kaliumsulfantimoniat und das auch in Wasser lösliche antimonsaure Kali in dem Atomverhältniss wie 5 : 3, und bei der Fällung mit verdünnter Schwefelsäure reicht der aus dem Kaliumsulfantimoniat resultirende Schwefelwasserstoff gerade hin, um auch die Antimonsäure in Goldschwefel zu verwandeln, man also alles angewandte Schwefelantimon in Gold-

schwefel verwandelt bekommt ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff, wie folgende Gleichung klar darlegt:

$$\begin{array}{llcr} & \text{Theile} & & \text{Atome} \\ KO & 10{,}5 & = & 18 \\ SbS^3 & 17{,}0 & = & 8 \\ S & 3{,}25 & = & 16 \end{array}\Bigg\} = \left\{\begin{array}{l} 3\dot{K}\dddot{S}b \\ \quad '' \\ 5\acute{K}^3\dddot{S}b \\ \hline 18\ddot{S} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 5SbS^5 \\ 15HS \\ 3SbO^5 \\ 18\dot{K}\ddot{S} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3SbS^5 \\ 15HO. \end{array}\right.$$

Aus der damit erhaltenen Lösung der beiden Producte kann man das schwer krystallisirbare Kaliumsulfantimoniat nicht vortheilhaft isoliren, sondern sie muss, um die gedachten Vortheile zu realisiren, direct und wie gewöhnlich klar filtrirt, gut verdünnt und kalt mit Schwefelsäure gefällt werden, man muss ferner zunächst ein wenig vorabfällen und abfiltriren, um missfarbig machende fremde Körper zu entfernen, und endlich die Schwefelsäure in kleinen Portionen nach einander unter Umrühren zusetzen, weil sonst mehr oder weniger Schwefelwasserstoff weggehen würde, ehe er auf die freigemachte Antimonsäure völlig wirken konnte.

Ludwig schliesst an die Erörterung seiner Theorie eine interessante Mustersammlung von Vorschriften zur Bereitung des Natriumsulfantimoniats theils aus *Pharmacopoeen*, theils von *Freunden* mitgetheilt erhalten und theils von seinen *Schülern* unter seiner Leitung angewandt, um damit zu zeigen, wie mannichfach die relativen Verhältnisse der Materialien darin variiren und von denen seiner Theorie abweichen, und wie viel Goldschwefel seine Schüler erzielten. Alle diese Vorschriften sind nach sehr ungleichen Gewichtsverhältnissen, zum Theil nach Unzen, Drachmen und Granen vorgestellt, so dass sie ohne Weiteres keine theoretische Beurtheilung gewähren, und habe ich sie daher sämmtlich 32,5 Theilen $\dot{N}a\ddot{C}+10HO$ proportional berechnet und in den beiden folgenden Uebersichten vorgestellt, deren *erste* zunächst die von Mitscherlich wissenschaftlich und unabänderlich festgestellte und dann die aus einigen Pharmacopoeen, dagegen die *zweite* zunächst die von Ludwig für richtig gehaltene und dann die von seinen Freunden und Schülern darbietet:

	Mitscherlich.	Ph. bor. VI	bor. VII	Hann.	Helv.	Germ.
$\dot{N}a\ddot{C}+10HO$	32,50	32,5	32,50	32,50	32,50	32,50
CaO	8,67	10,8	12,07	9,02	10,82	9,75
SbS^3	17,00	21,67	16,70	16,22	21,67	6,50
S	3,25	3,61	3,25	5,41	3,61	4,87

	Ludwig.	Frederking.	Mirus.	Zöllner.	Volk.	Hesse.
$\dot{N}a\ddot{C}+10HO$	32,50	32,50	32,50	32,50	32,50	32,50
CaO	11,30	9,03	8,48	11,30	6,22	9,10
SbS^3	8,48	16,22	8,48	8,48	8,48	6,50
S	6,40	5,40	6,40	6,40	6,40	4,78

Ein Blick auf diese Uebersichten genügt, um nach den vorhergehenden Erörterungen klar einzusehen, wie man die relativen Gewichtsmengen der Materialien beliebig, ohne chemische Rechtfer-

tigung und nur in der Meinung, eine bessere Vorschrift auf gut Glück hin zu finden, oft ganz wesentlich abänderte und sich dadurch in Folge der Bildung von Nebenproducten aus den Ueberschüssen der Materialien die Reindarstellung des Natriumsulfantimoniats gar sehr erschwerte, bei einigen Vorschriften auch gar nicht völlig erreichte, worüber ich hier noch einige Nachweisungen anschliesse:

Alle Vorschriften fordern Kalk genug zur Entkohlensäuerung des kohlensauren Natrons, nur nicht die von Volk, indem die 32,5 $\dot{N}a\ddot{C}+10HO$ schon von ganz absolut reinem Kalk 6,5 verlangen, welcher Fehler aber durch die geringere Menge von SbS^3 reichlich wieder ausgeglichen wird. Alle Vorschriften, welche auf 17 Theile SbS^3 mehr als 3,25 Theile Schwefel fordern, haben die Neben-Erzeugung von NaS und $\dot{N}a\ddot{S}$ zur Folge, und bei dem, wo weniger Schwefel verlangt wird, muss Natriumsulfantimonit entstehen und sich dem Natriumsulfantimoniat beimischen, wie solches bereits oft genug bemerkt worden ist, namentlich an den rothen Punkten, welche nur dann an dem sonst unveränderlichen schönen Salz entstehen, und in Folge dessen muss auch der Goldschwefel daraus die sehr häufige Beimischung von SbS^3 bekommen.

9 Theile SbS^3 müssen 10,7 Theile Goldschwefel liefern, und würde mithin Ludwig's Vorschrift, wenn sie richtig wäre, auch so viel ausgeben müssen, aber keiner hat danach zufolge seiner Angabe so viel erhalten; am meisten bekam noch Zöllner, nämlich (auf die 9 Theile SbS^3 berechnet) 8,68 Theile, die übrigen noch viel weniger, z. B. Volk 6,5 und Hesse gar nur 4,05 Theile. Wenn auch bei solchen Operationen ein Verlust unvermeidlich ist, so ist der Verlust doch offenbar in der Erzeugung von antimonsaurem Natron vorzugsweise begründet, welches Salz sich nach dem Resultat von Zöllner selbst etwas in der Lauge mit aufzulösen scheint.

Chlorum. Chlor.

Acidum muriaticum. In der käuflichen *rohen Salzsäure* hat hat Wittstein (Vierteljahrsschrift für pract. Pharmacie XIX, 590) einen Gehalt an freiem *Brom* gefunden, welchem man bisher darin noch nicht begegnet war. Die Säure hatte eine tief goldgelbe Farbe und der darüber befindliche Dampf eine bräunlich gelbe Farbe, welche auf den ersten Blick auf salpetrige Säure zu deuten schien. Allein beim Oeffnen zeigte sich ein davon verschiededener Geruch, nämlich der nach Brom, auch wurde in dem Dampf ein Streifen Lackmuspapier rasch gebleicht. Eine Reaction konnte nicht erhalten werden.

Wiewohl in Folge der Fabrik-Operationen ein Gehalt an Brom leicht erklärlich seyn würde, so könnte nach jenen Versuchen das Bleichen des Lackmus auch wohl durch Chlor bewirkt worden seyn, welches nicht selten in roher Salzsäure frei vorkommt.

Im vorigen Jahresberichte S. 219 habe ich ferner eine Bereitungsweise reiner Salzsäure aus käuflicher roher Salzsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure von Hofmann mitgetheilt und zugleich die Resultate experimenteller Nachprüfungen von Lehmann und von Rieckher hinzuzufügen Gelegenheit gehabt, von denen der Erstere dieselbe wegen ihrer einfachen, raschen und billigen Ausführung ganz besonders für pharmaceutische Laboratorien empfahl, während der Letztere die Einfachheit dieser schon früher von Duflos angegebenen Bereitungsweise zwar nicht bestreitet und selbst noch verbessert, aber in der Erzielung einer von Chlor und Arsenik völlig freien Salzsäure nach derselben auf solche Eventualitäten und Schwierigkeiten stiess, dass durch diese seiner Ansicht nach die Vortheile vor der gewöhnlichen Methode völlig wieder aufgehoben erscheinen.

Das von Duflos angegebene und mithin nur von Hofmann als neu wieder empfohlene Verfahren zur Bereitung einer reinen Salzsäure ist jetzt auch von Fresenius (Zeitschrift für analytische Chemie IX, 64) einer genauen Prüfung unterzogen worden, und ist derselbe dabei zu ungefähr denselben Resultaten wie Rieckher gekommen, dass man nach diesem Verfahren nur dann eine von Chlor und von Arsenik freie Salzsäure bekomme, wenn die dazu vorgeschriebenen rohen Säuren (Salzsäure und Schwefelsäure) davon völlig frei waren, und dass, da solches wohl selten der Fall sey, diese Bereitungsweise der reinen Salzsäure für pharmaceutische und analytische Zwecke durchaus verworfen werden müsse.

Sowohl gegen Rieckher als auch gegen Fresenius sucht nun Lehmann (Hager's Pharmaceut. Centralhalle XI, 113) sein Urtheil über die betreffende Bereitungsweise der Salzsäure zu rechtfertigen und zu vertheidigen, und zwar dadurch, dass er dabei von der Voraussetzung ausgegangen sey, dass man eine von Chlor und von Arsenik freie Salzsäure und auch eine von Arsenik freie Schwefelsäure verwenden werde, um so mehr, da die Preussische Pharmacopoe ja selbst eine von Arsenik freie rohe Salzsäure bestimmt verlange und eine solche, wenn auch etwas theurer, im Handel zu haben sey, wiewohl er auch mal arsenikfreie Salzsäure bestellt und doch arsenikhaltige bekommen habe. Den Gehalt an freiem Chlor in der rohen Salzsäure erwähnt Lehmann nicht, und bei der Schwefelsäure (von welcher die Preussische Pharmacopoe nicht bestimmt fordert, dass sie arsenikfrei seyn soll) scheint er eine völlige Abwesenheit von Arsenik als selbstverständlich zu betrachten, indem er die Frage aufstellt: ob man denn aus Kochsalz mit arsenikaltiger Schwefelsäure eine arsenikfreie Salzsäure erhalte?

Was den Kostenpunkt anbetrifft, so bemerkt Lehmann, dass er die Schwefelsäure, um sie zu neuer Anwendung wieder brauchbar zu machen, durch Abdampfen des aufgenommenen Wassers in einer Retorte immer wieder auf die ursprüngliche Stärke zurückbringe.

Die Prüfung der Salzsäure auf Arsenik, wie ich sie im vorigen Jahresberichte S. 222 nach Bettendorff mittheilte, ist auch von Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 202) bestätigt worden.

Bromum. Brom.

Bromum purum. Zur Reinigung des käuflichen Broms von Chlorbrom und Chlorjod, um dann damit ein zum medicinischen Gebrauch hinreichend reines Bromkalium herzustellen, gibt Adrian (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. XI, 20) die folgende einfache Behandlung desselben an:

Zunächst schüttelt man das unreine Brom wiederholt mit Wasser, dem etwas Aether zugesetzt worden ist: das Chlorbrom theilt sich dabei leicht dem Aether mit und das Wasser verwandelt dasselbe in Brom und Salzsäure, welche letztere das Wasser aufnimmt, und das Ausziehen des Chlorbroms kann als beendet angesehen werden, wenn das Wasser eine permanente orangegelbe Farbe bekommt. Darauf wird das Brom mit Stärkekleister geschüttelt, welcher daraus das Jod wegnimmt, und schliesslich rectificirt. — Hier erinnere ich daran (Jahresber. für 1855 S. 77), dass das käufliche Brom auch erhebliche Mengen von Bromoform $= C^2H^2Br^3$ enthalten und wie man es davon befreien kann.

Acidum hydrobromicum. Die gewöhnliche Bereitung der *Bromwasserstoffsäure* mit Phosphor, Wasser und Brom hat das Unangenehme, dass das hinzukommende Brom leicht eine ausserordentlich heftige und fast explosionsartige Reaction hervorruft, welche nach Kekulé allerdings durch Auflösen des Phosphors in Schwefelkohlenstoff, starkes Abkühlen und Einbringen kleiner Portionen von Brom sehr gemässigt werden kann, aber nach Topsöe (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 400) operirt man ganz gefahrlos und am zweckmässigsten auf folgende Weise:

Man übergiesst 1 Theil amorphen Phosphor in einem Kolben mit 15 Theilen Wasser, versieht den Kolben mit einem Kork mit 2 Löchern, schiebt durch das eine dicht anschliessend bis an das Wasser das untere dünne Ende eines ausserhalb des Korks mittelst eines Hahns abschliessbaren und oben mit einem Stöpsel verschliessbaren Scheidetrichters, worin sich 10 Theile Brom befinden, und sticht in das andere Loch ein zweischenkliges Glasrohr, welches wiederum mit einem aus 3 Kugeln bestehenden Absorptionsapparate versehen ist, wodurch nicht allein eine Sicherheits-Einrichtung getroffen worden ist, sondern auch in den Kugeln die Bromwasserstoffsäure aufgefangen wird, welche etwa durch eine mit zu viel Brom hervorgerufene zu heftige Reaction fortgehen könnte, und zu deren Aufnahme man in jede der 3 Kugeln etwas von obigen 15 Theilen Wasser eingegossen hat. Ist alles so vorgerichtet, so lässt man das Brom langsam Tropfen nach Tropfen aus dem Scheidentrichter zufliessen. Anfangs findet durch jeden Tropfen Brom eine ziemlich heftige Reaction statt, deren Ende man jedes Mal abwarten muss, aber in dem Maasse, wie sich dann Bromwasserstoff erzeugt und das zukommende Brom darin erst auflösen kann, wird die Reaction allmälig schwächer, so dass man sie durch zweckmässiges Bewegen auch fördern kann. Die nöthige

Erhitzung erfolgt durch die Reaction von selbst, und erst, wenn alles Brom hinzugekommen, erhitzt man vorsichtig, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden. Dann wird die Säure von dem überschüssigen Phosphor abgegossen, mit der Flüssigkeit aus den 3 Kugeln nachspülend vereinigt und destillirt, wobei anfangs eine verdünntere Bromwasserstoffsäure übergeht, bis der Siedepunkt +125 bis 126° erreicht hat, in welcher Temperatur die stärkste destillirbare Säure von 1,49 spec. Gewicht und 48,17 Proc. Säuregehalt folgt. Die auf diese Säure noch folgende ist wiederum etwas schwächer. Die Säure von 1,49 raucht schon ziemlich stark und hält sich in Berührung mit Luft beliebig lange ohne Zersetzung. Will man eine noch stärkere Bromwasserstoffsäure haben, so verfährt man ganz so wie vorhin, giesst aber auf den amorphen Phosphor nur so viel Wasser, dass es 1/5 von dem anzuwendenden Brom beträgt; es entwickelt sich dann gasförmige Bromwasserstoffsäure, die man in Wasser oder in eine nach dem vorhergehenden Verfahren erhaltene schwächere Säure bis zur beliebigen Sättigung unter Abkühlen einleitet. Die Bildung der Bromwasserstoffsäure erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} P \\ 5Br \\ 8HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \ddot{P}H^3 \\ 5HBr \end{matrix}\right.$$

Topsöe (am angef. O. S. 404) hat eine tabellarische Uebersicht bearbeitet, worin man aus dem specif. Gewicht der wasserhaltigen Bromwasserstoffsäure den Procent-Gehalt an reinem Bromwasserstoff und ihr Aequivalentgewicht erfahren kann, nach eignen Bestimmungen und analytischen Ermittelungen:

Temperatur.	Spec. Gew.	Procente.	Aequivalente.
+14°	1,490	48,17	168,2
+14°	1,485	47,87	169,2
+13°	1,460	46,09	175,7
+14°	1,451	45,45	178,2
+13°	1,438	44,62	181,5
+13°	1,431	43,99	184,1
+13°	1,419	43,12	187,8
+13°	1,368	39,13	207,0
+13°	1,349	37,86	213,9
+13°	1,335	36,67	220,9
+13°	1,302	33,84	239,4
+13°	1,253	29,68	272,9
+13°	1,232	27,62	203,3
+13°	1,200	24,35	332,6
+14°	1,164	20,65	392,3
+14°	1,131	16,92	478,7
+14°	1,118	15,37	527,0
+14°	1,097	12,96	625,0
+14°	1,089	11,94	678,4
+14°	1,075	10,19	694,9
+14°	1,055	7,67	1056,ä

Die Aequivalentgewichte sind nach dem Wasserstoff H = 1 berechnet.

Jodum. Jod.

Acidum hydrojodinicum. Eine Lösung der *Jodwasserstoffsäure* in Wasser nimmt bekanntlich dadurch leicht eine gelbe bis braune Farbe an, dass sie Sauerstoff absorbirt, der mit der Jodwasserstoffsäure (HJ) Wasser erzeugt und Jod abscheidet, was in der noch nicht zersetzten Jodwasserstoffsäure aufgelöst bleibt und die Farbe bedingt. Böttger (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 306) empfiehlt nun blanke Kupferdrehspäne in die Säure zu legen, welche nicht allein eine schon gefärbte Säure wieder farblos machen, sondern auch eine farblose Säure farblos erhalten. Es ist klar, dass dieses Kupfer das Jod, was bereits frei geworden ist oder bei der Aufbewahrung weiter noch frei wird, bindet zu Kupferjodür, was sich in der Jodwasserstoffsäure nicht auflöst. Die Zersetzung wird mithin nicht verhindert, und es muss demgemäss die Säure in dem Maasse doch immer schwächer werden, wie sie Sauerstoff absorbirt und solches nicht verhindert wird. Man kann jedoch von dem Kupfer eine stete zweckmässige Anwendung machen, wo man eine von Jod freie Jodwasserstoffsäure gebrauchen muss.

Topsöe (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 402) hat ferner eine tabellarische Uebersicht der wasserhaltigen Jodwasserstoffsäure nach eignen Bestimmungen und analytischen Ermittelungen bearbeitet, worin man nach dem specif. Gewicht den Procent-Gehalt an reinem Jodwasserstoff und ihr Aequivalentgewicht erfahren kann:

Temperatur.	Spec. Gew.	Procente.	Aequivalente.
+12°	1,708	57,74	221,7
+13°,7	1,706	57,64	222,1
+12°,5	1,703	57,42	222,9
+13°	1,696	57,28	223,5
+13°,7	1,674	56,15	228,0
+14°	1,630	53,93	237,3
+12°,5	1,603	52,43	244,2
+13°	1,573	50,75	252,2
+13°,5	1,542	49,13	260,5
+13°	1,528	48,22	265,5
+13°	1,487	45,71	280,0
+13°	1,451	43,39	295,0
+13°	1,413	40,45	313,6
+13°	1,382	38,68	330,9
+13°	1,347	36,07	354,8
+13°	1,309	33,07	387,1
+13°,5	1,274	30,20	323,9
+13°,5	1,254	28,41	450,6
+13°,8	1,225	25,86	494,9
+13°,8	1,191	22,63	565,6
+13°,5	1,164	19,97	641,0
+13°,5	1,126	15,73	813,8
+13°,5	1,102	13,09	977,6

Temperatur.	Spec. Gew.	Procente.	Aequivalente.
+13°	1,095	12,21	1048,3
+13°,5	1,077	10,15	1261,0
+13°,5	1,053	7,019	1823,7
+13°,5	1,017	2,286	5545,6

Die stärkste Jodwasserstoffsäure, welche nur durch Destillation erhalten werden kann, siedet bei +127° und enthält 57,75 Proc. Jodwasserstoff.

Für die *Bestimmung* des Jods für sich oder mit Brom und Chlor gemischt hat Reinige (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 39) in der Wirkung von übermangansaurem Kali auf Jodkalium eine bequeme Methode gefunden. Die Reaction besteht nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} KJ \\ 2KO + Mn^2O^7 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} KO + JO^5 \\ 2KO \\ 4MnO^2 \end{matrix}\right.$$

in der Umsetzung von 1 Atom Jodkalium mit 2 Atomen übermangansaurem Kali zu jodsaurem Kali, 2 Atomen freiem Kali und 4 Atomen sich abscheidendem Mangansuperoxyd, und Siedhitze beschleunigt diese Umsetzung. Es ist daher für dieselbe erforderlich, dass sich das Jod an Kalium oder Natrium gebunden befindet. Brom und Chlor zeigen sich unter denselben Umständen ganz indifferent. Für allemal 4 Atome abgeschiedenes Mangansuperoxyd wird 1 Aequivalent Jod in Rechnung gebracht, und kann die Bestimmung also auch durch Wägung geschehen, aber Reinige hat sie nur maassanalytisch vorgetragen, nämlich mit einer Lösung von 2,5 Grammen reinem übermangansauren Kali in 497 Grammen Wasser, so dass jeder Gramm der Lösung genau 2 Milligrammen Jod ausweist.

Hat man freies Jod auf seinem wahren Jodbestand zu prüfen, so löst man eine abgewogene Menge davon in Kalilauge und berechnet für alle 5 Aequivalente gefundenes Jod 1 Aequivalent Jod mehr, weil dieses bekanntlich bei jenem Lösen schon in jodsaures Kali übergeht.

Es ist klar, dass man auf diese Weise auch Jodkalium prüfen kann; denn wenn man in einer davon abgewogenen Menge den Gehalt an Jod bestimmt und diesen Gehalt auf Jodkalium berechnet, so muss die so berechnete Menge mit der davon für den Versuch abgewogenen Quantität genau stimmen, wenn man reines Jodkalium hat; mehr wird die berechnete Menge nie betragen, aber häufig weniger, und was dann daran fehlt, muss Chlorkalium oder Bromkalium oder irgend ein anderes beigemischtes Salz seyn, was natürlich dann in anderer Weise zu untersuchen übrig bleibt.

Borum. Bor.

Acidum boracicum. Die *Borsäure* kann nach den Versuchen von Vogel (Buchn. N. Repert. XVIII, 614) eine eigenthümliche

Verbindung mit der Phosphorsäure eingehen. Uebergiesst man nämlich die krystallisirte Borsäure mit einer concentrirten Lösung von reiner Phosphorsäure und verdunstet man dann die beim Erhitzen entstandene Lösung, so wird sie bei einer gewissen Concentration trübe und schliesslich bleibt eine trockne, weisse und erdartige Masse zurück, welche durch Wasser von etwa überschüssiger Phosphorsäure befreit werden kann.

Die so erzielte Verbindung ist ein blendend weisses, geschmackloses und sich erdig anfühlendes Pulver, welches weder von kaltem noch von siedendem Wasser aufgelöst werden kann, und welches weder vor dem Löthrohre noch im Platintiegel vor dem Gebläse zum Schmelzen gebracht werden kann. Eben so zeigt sich diese Verbindung auch gegen Säuren, selbst gegen concentrirte Schwefelsäure ganz indifferent, wogegen sie sich beim Kochen mit kaustischen Alkalien völlig klar auflöst. Die Zusammensetzung dieser neuen und eigenthümlichen Verbindung fand Vogel nahezu der Formel $\dddot{B}\dddot{\bar{P}}$ entsprechend.

Ueber die Reaction der Borsäure auf Curcumin sind nach Daube schon S. 49 dieses Berichts mehrere interessante Erfahrungen referirt worden.

Characteristisch für Borsäure fällt ferner ihre Reaction auf Curcumin nach Schönn (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 329) auf folgende Weise aus:

Man versetzt einen Auszug der Curcumawurzel mit Alkohol mit Borsäure und verdunstet, wobei schon nach einer starken Concentration die rothe Färbung eintritt, welche bekanntlich beim Curcumapapier erst nach dem Trocknen erscheint. Wird jene Flüssigkeit dann bis zur Trockne verdunstet, so erscheint der Rückstand metallisch grüngelb und die Abdampfschale sieht im Innern wie vergoldet aus. Am besten beobachtet man diese Färbung, wenn man einige Tropfen der Flüssigkeit auf einer Glasplatte zur Trockne verdunstet; der Rückstand ist im durchfallenden Lichte roth, im reflectirten Lichte goldgelb und metallisch glänzend. Bei dem Verdunsten zeigen sich zuweilen auch rothe und auf ihren Flächen metallisch glänzende Krystalle. Die Verbindung der Borsäure mit Curcumin fand Schönn in Alkohol mit gelber Farbe löslich, dagegen in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich, so dass der vorhin erwähnte metallische Reflex auch unter Wasser und Säuren bleibt.

Carbonicum. Kohlenstoff.

Carbo animalis. Zum Entfärben von Flüssigkeiten hat Facilides (Archiv der Pharmac. CXCI, 138) eine Kohle sehr anwendbar gefunden, welche erhalten wird, wenn man gut ausgeglühte und trockne Holzkohle zu möglich gleichförmigen haselnussgrossen Stücken zerkleinert, diese von Staub befreit, mit Oleum animale foetidum (rohem Knochenöl) stark überfeuchtet, dasselbe völlig einsaugen lässt, die Kohle dann langsam anheizend (weil sie

aufschäumt) bis zur völligen Verflüchtigung und Verkohlung des Oels glüht (wobei man die Kohle vorher auch mit ein wenig feingeriebenem Bolus alba überdecken kann), nach dem Erkalten pulvert und gut verschlossen zum Gebrauch aufbewahrt.

Acidum oxalicum. Die Löslichkeit der krystallisirten *Oxalsäure* = $\bar{\bar{C}}\dot{H}^3$ in Wasser ist von Nichols (Wittstein's Vierteljahresschrift für pract. Pharmac. XIX, 563) geprüft worden, und hat derselbe gefunden, dass 1 Theil dieser Säure 10,46 Theile Wasser von +14°,5 zur Lösung bedarf, welches Resultat nicht ganz mit dem von Alluard (Jahresb. für 1865 S. 102) übereinstimmt.

Sulfidum carbonicum = CS^2. Die gewöhnliche Annahme, dass sich der Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze nicht in Kohle und Schwefel spalte, weil er ja in der Glühhitze gebildet werde, ist wegen ihrer Wichtigkeit für die Bereitung und Anwendung desselben von Stein (Journ. für pract. Chemie N. F. II, 255) genauen Prüfungen unterworfen worden, und hat sich dabei herausgestellt, dass er sich noch nicht zersetzt, wenn man ihn durch eine bis zum anfangenden Rothglühen erhitzte Glasröhre gasförmig durchgehen lässt, dass aber jene Spaltung je nach den Umständen mehr oder weniger erfolgt, wenn man die Glasröhre von böhmischem Glas bis zu dem Grade von Rothglühen erhitzt, bei welchem die Glasröhre erweicht, in diesem Falle jedoch nicht, wenn man die Röhre vorher ganz mit haselnussgrossen Stücken von ausgeglühter Holzkohle angefüllt hat, so dass man auch wohl annehmen könnte, dass der Schwefelkohlenstoff an gewissen Stellen zwar zersetzt, aber an etwas kälteren Stellen aus dem vorher abgeschiedenen Schwefel und der Kohle wieder erzeugt werde.

Wartha (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 80) hat ferner gezeigt, dass der Schwefelkohlenstoff sehr leicht in einen starren Zustand gebracht werden kann, während man bisher angegeben findet, dass er bei —90° noch nicht fest werde und man daher wohl keine Hoffnung habe, ihn in den starren Zustand überzuführen.

Bringt man nämlich den Schwefelkohlenstoff in ein Glasgefäss, stellt ein Thermometer hinein und leitet einen kräftigen Strom von trockner Luft darauf, so verdunstet der Schwefelkohlenstoff rasch in Folge seiner Tension und kühlt sich dadurch selbst ab, aber schon bei einigen Graden über 0° sieht man an den Rändern des Gefässes und an dem Thermometer starren Schwefelkohlenstoff in Gestalt einer schneeartigen Kruste auftreten und in dem noch flüssigen Theil niedersinken, aber dabei auch das eingestellte Thermometer rasch auf —17 bis —18° fallen; dann fängt er auch auf seiner ganzen Oberfläche an, zu weissen blumenkohlartigen Massen zu erstarren, die nun in dem noch flüssigen Schwefelkohlenstoff umher schwimmen; auch verstopft sich leicht das Rohr, aus welchem fortwährend die Luft zuströmt, durch solche Massen, wenn es nicht hinreichend weit gewählt worden ist. Ist auf diese

Weise der gesammte Schwefelkohlenstoff theils verdunstet und theils erstarrt, so steigt das Thermometer wieder auf +12° und bleibt so lange constant stehen, bis auch aller feste Schwefelkohlenstoff verschwunden ist.

Der feste Schwefelkohlenstoff hält sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich lange, riecht eigenthümlich aromatisch und ist schwerer entzündlich, wie im flüssigen Zustande, durch einen kräftigen Luftstrom und durch Berühren mit Metallen, namentlich mit Kupfer schmilzt er viel rascher, als wenn man ihn in Glas- oder Porcellangefässen sich selbst überlässt.

Uebergiesst man den flüssigen Schwefelkohlenstoff mit Wasser und treibt man durch dieses hindurch einen kräftigen Luftstrom hinein, so erstarrt das Wasser bald zu Eis, und waren dem Wasser etwas mehr als einige Cubic Centimeter Schwefelkohlenstoff zugesetzt, so kann auch er selbst dabei mehr oder weniger erstarren und die ganze Masse eine Temperatur bis zu —13° annehmen.

Bringt man 5 bis 10 Cub.-Centim. Schwefelkohlenstoff auf ein flaches Uhrglas, berührt dasselbe an den Rändern mit warmen Fingern und bläst unter gleichzeitigem Schwenken einige Minuten lang kräftig darauf, so kann man 15 bis 20 Procent von dem Schwefelkohlenstoff erstarrt bekommen.

Giesst man etwas Schwefelkohlenstoff auf ein Porcellanschälchen, hält die Kugel eines Thermometers hinein und bläst anhaltend darauf, so umgibt sich die ganze Kugel mit erstarrtem Schwefelkohlenstoff, während das Quecksilber bis zu —16° erkaltet.

Giesst man den Schwefelkohlenstoff auf ein Uhrglas, stellt dieses im Luftzuge auf und legt nach einiger Zeit einen porösen Körper, z. B. etwas Baumwolle hinein, so erstarrt ebenfalls ein grosser Theil des Schwefelkohlenstoffs.

Bringt man Schwefelkohlenstoff mit etwas Aether unter eine Luftpumpe, so erstarrt ebenfalls ein grosser Theil zu blumenkohlähnlichen Massen; ohne den Aether gelingt solches nur sehr schwierig und nur unter gewissen Verhältnissen dabei.

In dieser Eigenschaft verhält sich der Schwefelkohlenstoff der flüssigen Kohlensäure ganz analog, und dass derselbe nicht so, wie diese, seinen Schmelzpunkt unter dem Siedepunkt besitzt, erklärt sich dadurch, dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck flüssig ist, während die Kohlensäure erst bis zu —78° abgekühlt werden muss, ehe ihr Dampf dem gewöhnlichen Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält.

Uebrigens erscheint es Ref. durch diese Versuche noch gar nicht factisch erwiesen, dass dieser feste Schwefelkohlenstoff frei von Wasser ist, und dass er nicht auch die von Berthelot 1856 entdeckte Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Wasser, nach Duclaux (Jahresb. für 1867 S. 215) $= CS^2 + HO$ seyn könne.

Armstrong (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 732) hat gefunden, dass sich der Schwefelkohlenstoff durch wasserfreie Schwefelsäure beim Erwärmen nach

$$\left.\frac{CS^2}{S}\right\} = \begin{cases} SO^2 \\ COS \\ S \end{cases}$$

unter Abscheidung von Schwefel in gasförmige schweflige Säure und in den gasförmigen *Oxyschwefelkohlenstoff* $= COS$ umsetzt, in Folge dessen der Schwefelkohlenstoff 1 Atom Schwefel verliert und durch 1 Atom Sauerstoff substituirt bekommt.

Es ist endlich bekannt, dass sich der reine farblose Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren, besonders wenn Sonnenlicht darauf wirkt, gelblich färbt und später ein braunes Verwandlungsproduct absetzt. Aus darüber von Loew (Zeitschrift für Chemie. N. F. IV, 622) angestellten Versuchen geht hervor, dass sich dann Ameisensäure darin erzeugt hat, deren Bildung Loew nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} 2CS^2 \\ 4H\Theta \end{matrix}\right\} = \begin{cases} \dot{H} + C^2H^2O^3 \\ \overline{2HS \text{ und } 2S} \end{cases}$$

erklärt, welche demnach voraussetzt, dass man ihn wie meist unter einer Schicht von Wasser aufbewahrt. Der sich dabei ausscheidende Schwefel bleibt in dem noch nicht veränderten Schwefelkohlenstoff aufgelöst (bedingt also wohl einen Theil der Farbe?). Der sich darin ausscheidende braune Körper löst sich unzersetzt in heisser Kalilauge, zersetzt sich aber beim Erhitzen einfach in zurückbleibende Kohle und in Schwefel, und er scheint das von Loew (Jahresb. für 1865 S. 102) aufgestellte

Sulfidum carbonosum $= C^2S^3$ zu seyn, welches ebenfalls an der Färbung theilzunehmen scheint. Bei dieser früheren Gelegenheit hatte Loew auch ein Kohlensulfid von der Formel C^2S^2 nachgewiesen, und Raab (Buchn. N. Repert. XIX, 449) hat noch eine neue von ihm

Pentakohlensulfid genannte Verbindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel aufgefunden und dafür die Formel ΘS^2 aufgestellt, die aber nach unserer gewöhnlichen Schreibweise $= C^4S^5$ wird. Dieselbe weist mithin aus, dass sich der Kohlenstoff mit dem Schwefel in ähnlichen unregelmässigen Stufen vereinigen kann, wie mit Sauerstoff.

Diese neue Verbindung entsteht aus dem gewöhnlichen Schwefelkohlenstoff $= CS^2$, wenn man Plättchen von Natrium hineinlegt, man sieht dann, wie sich dieselben mit einer gelblichen und nach einigen Tagen ganz schwarz erscheinenden Kruste überziehen, welche nachher nicht mehr zunimmt. Man lässt diese Wirkung an einem dunklen Orte vor sich gehen, und wenn sie nicht mehr bemerkbare Fortschritte macht, kann man die erzeugte schwarze Kruste von dem noch eingeschlossenen Natrium abrütteln und dasselbe mit dem noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff zu weiterer Erzeugung in Berührung bringen, bis man von der schwarzen Kruste eine hinreichende Menge erzielt hat, welche in dem Schwefelkohlenstoff untersinkt, während das Natrium mit der davon erzeugten schwarzen Kruste auf demselben schwimmt. Diese schwarze Kruste ist nun eine Verbindung des neuen Schwefelkohlenstoffs mit

Natrium, welche an der Luft zu einer rothen Masse zerfliesst und sich sowohl in Wasser als auch in Alkohohl ruhig mit rother Farbe auflöst, und diese Lösung färbt die Haut und andere Gegenstände dauerhaft braun; Salzsäure und alle anderen Säuren bilden darin einen gelblich braunen und hierauf rothbraunen Niederschlag unter Entwickelung einer äusserst durchdringend und übelriechenden Wasserstoffverbindung. Chlor bewirkt dieselbe Abscheidung, aber ohne Erzeugung dieser Wasserstoffverbindung, und sättigt man dann zur völligen Ausfällung mit Salzsäure, so entwickelt sich kein Gas und der von der stark gelb gefärbten Flüssigkeit abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Niederschlag ist nun das reine neue Kohlensulfid von folgenden Eigenschaften:

Es ist rothbraun, in Wasser, Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Es fängt bei +135° an zu schmelzen mit Entwickelung eines eigenthümlichen Geruchs, und erstarrt dann beim Erkalten zu einer amorphen, harzigen und spröden, fast schwarzen, an dünnen Stellen aber roth durchscheinenden Masse; bei +150° scheint aber damit eine Zersetzung vor sich zu gehen, es entwickeln sich nämlieh höchst widrig riechende gelbe Dämpfe, woraus sich goldgelbe Tröpfchen condensiren, die in Kalilauge löslich sind, aber nicht in Alkohol, worin sie zu Boden sinken. Dagegen löst sich das neue Kohlensulfid in kaustischen Alkalien, Ammoniakliquor und in Barytwasser mit rother Farbe, ohne Bildung von Oxalsäure. Eben so löst sich dasselbe in Cyankalium und in schwefligsaurem Natron, woraus es durch Säuren wieder abgeschieden wird. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Schwefelkalium unter Abscheidung von Kohle. Von Salpetersäure und Königswasser wird es leicht aufgelöst, die Lösung ist gelb, nimmt durch Abdampfen einen angenehm sauren Geschmack an, gibt mit Chlorbarium einen weissen Niederschlag, und liefert nach dem Neutralisiren mit Ammoniak eine dunkelgelbe Krystallmasse, welche beim Erhitzen zersetzt und schwarz wird.

Superchloridum carbonicum. Nach Schützenberger (Compt. rend. LXIX, 352) setzt sich das flüssige *Kohlensuperchlorid* $= C^2Gl^4$, wenn man wasserfreie Schwefelsäure darin auflöst und erwärmt, einfach damit um, wie die folgende Gleichung ausweist

$$\left.\begin{matrix} C^2Gl^4 \\ \hline 4SO^3 \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^2Gl^2O^2 \\ \hline 2S^2O^5Gl \end{matrix}\right.$$

in *Chlorkohlenoxyd* und *Schwefeloxychlorür*, wovon sich das erstere so leicht als Gas entwickelt, dass man es auf diese Weise gut gewinnen kann. Erhitzt man dann die rückständige Flüssigkeit stärker, so destillirt bei +75° eventuell unverändertes Kohlensuperchlorid davon ab, und dann folgt bei +130° das Schwefeloxychlorür als eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser sofort in Schwefelsäure und in Salzsäure verwandelt.

Wird dagegen die Lösung der wasserfreien Schwefelsäure in dem Kohlensuperchlorid mit einem Ueberschuss von Benzin auf

+100° erbitzt und das Product mit Wasser behandelt, so haben sich Salzsäure, Sulfobenzin, phenylschweflige Säure und *Benzoesäure* erzeugt, deren Bildung unter diesen Umständen interessant erscheint, da Benzin beim Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd keine Spur davon liefert.

2. Electropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

Kalium. Kalium.

Kali carbonicum crudum. Eine *Pottasche*, welche unweit Taschkent in den Gebirgen des asiatischen Russlands von Kirgisen fabricirt wird, ist von Palm (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 100) beschrieben und analysirt worden. Sie bildet grosse, schwarzgraue, wenig poröse, specifisch schwere, auf dem Bruch weisse emailleartige geschmolzene Salzmassen eingebettet zeigende Klumpen, welche geschmolzenen Lavamassen ähnlich aussehen, und sich nur schwer und langsam bis auf etwas Kohle in Wasser lösen. Er fand darin nach Procenten:

Natron (an CO^2 gebunden)	36,80	Kali	3,85
Natrium (an €l gebunden)	7,30	Kalkerde	3,5
Kohlensäure	26,12	Talkerde	1,40
Schwefelsäure	1,84	Thonerde	0,64
Kieselsäure	0,05	Chlor	11,26

und ausserdem Spuren von *Eisen*, *Mangan* und 5 Procent *Kohle*. Merkwürdigerweise ist dieses Fabrikat vielmehr eine *Soda* als wie eine Pottasche.

Kali oxalicum = $\dot{K}\ddot{C}+HO$. Die Löslichkeit dieses neutralen *oxalsauren Kalis* in Wasser ist von Nichols (Wittstein's Vierteljahresschrift für pract. Pharmac. XIX, 560) aufs Neue geprüft worden, und hat er gefunden, dass sich davon 1 Theil bei +16° in 3,03 Theilen Wasser auflöst. Nichols fand dieses Salz gleichwie Vogel (Jahresb. für 1854 S. 96) nach der Formel $\dot{K}\ddot{C}+HO$ zusammengesetzt.

Kali bioxalicum. Wiewohl dieses Salz so, wie es früher aus Oxalis-Arten gewonnen und daher *Sauerkleesalz* genannt wurde, wohl sicher nur *zweifach-oxalsaures Kali* ist, und dasselbe auch, wie schon lange, künstlich aus kohlensaurem Kali mit Oxalsäure hergestellt sehr häufig dieselbe Zusammensetzung haben dürfte, so hat doch Nichols (am angef. O. S. 557) in mehreren Proben des käuflichen Sauerkleesalzes 4 Atome Oxalsäure auf 1 Atom Kali gefunden, so dass sie mithin das folgende 4fache oxalsaure Kali betrafen und jedenfalls in nicht gewöhnlicher Weise, wie z. B. nach dem Verfahren von Firmin (Jahresb. für 1852 S. 105), fabricirt worden waren, was bei manchen Anwendungen ungeachtet der schwereren Auflöslichkeit in Wasser nicht erheblich nachtheilig,

sondern selbst, wie zum Ausmachen von Eisenrost- und Tintenflecken, förderlich seyn dürfte, dagegen wohl bei wissenschaftlichen Verwendungen zu Irrthümern führen könnte, und daher von nun an berücksichtigt werden muss. Uebrigens hat auch schon Bérard nachgewiesen, dass das käufliche Sauerkleesalz ein Gemenge von zweifach- und vierfach-oxalsaurem Kali seyn kann. Ein dreifach-oxalsaures Kali existirt nach Wollaston bekanntlich nicht.

Da die Zusammensetzungsformel für dieses zweifach-oxalsaure Kali von Graham $= \dot{K}\ddot{C}^{2} + 3HO$, von Marignac $= \dot{K}\ddot{C}^{2} + HO$ und von Rammelsberg $= 2\dot{K}\ddot{C} + 3HO$ gefunden worden war, so stellte Nichols das Salz nach Rammelsberg's Angabe dar und er bekam bei der Analyse völlig mit der Formel $2\dot{K}\ddot{C} + 3HO$ übereinstimmende Zahlen, und glaubt er, dass ein Salz mit einem anderen Gehalt an Wasser gar nicht existire.

Bei der genauen Prüfung dieses Salzes auf seine Löslichkeit in Wasser fand er, dass 1 Theil davon 26,21 Theile Wasser von $+8°$ zur Lösung bedarf, was ziemlich von einer Bestimmung von Poggiale (Jahresb. für 1845 S. 112) abweicht.

Kali quadrioxalicum. Dieses *vierfach-oxalsaure Kali* betrifft bekanntlich den krystallinischen Niederschlag, welchen sowohl Oxalsäure als auch andere Säuren in dem neutralen oxalsauren Kali und die erstere auch in anderen Kalisalzen hervorbringt. Nichols erhielt dieses Salz, als er zu einer heissen Lösung von Oxalsäure nur halb so viel kohlensaures Kali setzte, wie zur Neutralisirung erforderlich gewesen wäre, worauf es sich beim Erkalten daraus abschied. Bei der Analyse fand er dasselbe nach der Formel $\dot{K}\ddot{C}^{4} + 7HO$, mithin eben so wie schon Wollaston zusammengesetzt. Nach Nichols bedarf 1 Theil dieses Salzes 55°,25 Theile Wasser von $+13°$ zur Lösung.

Kali bitartaricum. Wie gross der im vorigen Jahresberichte S. 232 verhandelte Gehalt an Blei im *Weinstein* seyn kann, zeigt eine quantitative Bestimmung desselben in einem bei einer Apotheken-Visitation bleihaltig befundenen Tartarus depuratus, welche schon vor längerer Zeit unter Ludwig's Leitung von Steudemann (Archiv der Pharmacie CXCIII, 111) ausgeführt worden ist.

Der gereinigte Weinstein wurde in Ammoniakliquor gelöst, der dabei ungelöst gebliebene kalkhaltige Rückstand in Salzsäure gelöst, dann in beide Lösungen nach angemessener Verdünnung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich dadurch kein Schwefelblei mehr abschied und dasselbe durch ein gewogenes Filtrum abfiltrirt, zuerst das aus der ammoniakalischen Flüssigkeit und hinter diesem her das aus der salzsäurehaltigen Flüssigkeit, deren freie Salzsäure dann aus dem Schwefelblei das Schwefeleisen aufnahm, welches durch den Schwefelwasserstoff in der ammoniakalischen Flüssigkeit mit gefällt worden war. Das so von beiden Fällungen auf einem Filtrum angesammelte und von Schwefeleisen befreite Schwefelblei wurde darauf völlig ausgewaschen, getrocknet und ge-

wogen, aber auch noch zur Controle oxydirt und in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt und auch dieses gewogen, um den Gehalt an *metallischem Blei* aus beiden Verbindungen zu berechnen, wobei sich derselbe zu 0,05 Proc. herausstellte. In demselben Weinstein wurde bei dieser Untersuchung auch noch ein nicht bestimmter Gehalt an Kalk, so wie Spuren von Kupfer und Eisen gefunden.

Ueber einen halb raffinirten Weinstein, welchen ein Fabrikant in grösserer Menge zur Bereitung von Weinsäure ankaufen, sich aber erst von der Güte desselben Kunde verschaffen wollte, hat, wie Wittstein (Vierteljahrsschrift für pract. Pharmac. XIX, 565) mittheilt, ein Hr. Tissandier in Paris das folgende Resultat seiner analytischen Prüfung abgegeben:

Humidité	0,84
Silice	0,18
Bitartrate de Chaux	24,10
„ „ Potasse	74,20
Matière organique étrangère, non dosée et perte	0,68
	100

Acide tartrique hydratée = 79,40 Proc
„ „ anhydre = 70,81 „

Wittstein bemerkt dazu, dass dieses analytische Gutachten selbst von dem Fabrikanten als unrichtig beanstandet worden sey und dass derselbe ihm eine Probe von dem Weinstein zur Begutachtung vorgelegt habe. Auffallend nämlich muss es jedem Sachverständigen schon seyn, dass der Weinstein sauren weinsauren Kalk enthalten soll, während im Weinstein doch nur neutraler weinsaurer Kalk = $\dot{C}a\bar{T}+4HO$ vorkommen kann, und dass der halbraffinirte Weinstein 70,81 Proc. wasserfreie Weinsäure enthalten soll, während chemisch reiner Weinstein nur 70,13 Procent davon enthält. Wittstein liess dann unter seiner Leitung die ihm übergebene Probe von dem halbraffinirten Weinstein von A. B. Clark analysiren, und fand dieser darin ausser geringen Mengen von Thonerde und Eisenoxyd:

Saures weinsaures Kali . 87,19 Procent
Neutralen weinsauren Kalk 10,40 „

und beträgt daher die gesammte Weinsäure dieser beiden Salze zusammen nur 66,4 Proc. im wasserfreien und 75,45 Proc. im krystallisirten Zustande.

Kissel (Zeitschrift für analytische Chemie VIII, 409) hat ferner die Löslichkeit des reinen Weinsteins in Wasser und Alkoholhaltigem Wasser studirt. Von *Wasser* bedarf derselbe

230,1 Th. bei +10°, 203,1 Th. bei +15° und 162,1 Th. bei +22° zur Lösung, dagegen bei +12°, wenn dasselbe enthält von dem

Alkohol 6 Proc. = 318,5 Th. Alkohol 9 Proc. = 378 Th.
„ 8 „ = 360 „ „ 10 „ = 402 „
„ 12 „ = 441 „

Ein Liter eines 10 Proc. Alkohol und 0,2 Proc. Essigsäurehydrat enthaltenden Wassers vermochte 2,424 Grammen Weinstein

zu lösen, ohne das Essigsäurehydrat dagegen 2,487 Grammen. Ein Liter eines 10 Proc. Alkohol und 0,1 Proc. Weinsäure enthaltenden Wassers löst nur 1,92 Grammen Weinstein auf. — Hieraus kann man einen Begriff schöpfen, wie viel Weinstein in den ungleich starken Weinen überhaupt enthalten seyn kann.

Brometum Kalicum. Wie das *Bromkalium* im französischen Handel so häufig und selbst sehr unrein vorkommt, zeigen die Resultate der Analysen von 10 aus den besten Fabriken entnommene Proben, welche Adrian (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. XI, 17) damit ausgeführt hat. Nach seinen genauen Analysen enthalten nämlich dieselben in Procenten:

	$K\bar{Br}$	$K\bar{J}$	$K\bar{Cl}$	$\dot{K}O+\bar{Br}O^5$	$\dot{K}$ oder $\dot{K}\ddot{C}$	$\dot{K}\dddot{S}$	$\bar{H}O$
No. 1	82,55	2,00	4,00	0	3,00	2,26	4,00
2	88,40	1,15	4,50	0	1,60	1,75	2,00
3	90,15	0	3,50	Spur	2,25	2,10	1,10
4	91,60	0	0	Spur	2,50	0,90	4,50
5	84,40	0	8,00	0	4,00	2,00	0,50
6	84,50	0	11,00	erkennbar	2,25	1,30	1,00
7	87,20	0	5,00	0	3,50	2,00	1,50
8	81,10	0	15,00	Spur	2,00	Spur	1,20
9	62,80	0	30,07	0	1,50	3,30	1,60
10	84,05	0,50	8,00	0	4,25	1,15	1,70

Das reinste Bromkalium darunter ist noch das No. 3 und das unreinste No. 9, allein es dürfte wohl kein einziges davon zum Arzneigebrauch für zulässig erklärt werden dürfen. Die gehörige Reinheit des Bromkaliums kann wegen der Aehnlichkeit der fremden Salze nicht aus dem äusseren Ansehen gefolgert, sondern nur durch eine genaue Prüfung und Analyse festgestellt werden, indem selbst eine Probe davon am unreinsten seyn kann, welche das beste Ansehen hat. Die fremden Salze resultiren nicht gerade durch absichtliches Hineinbringen, sondern vielmehr durch die technische Bereitung aus den Mutterlaugen der Salinen im Grossen:

Diese Mutterlaugen enthalten nämlich neben wenig Jodcalcium und Jodmagnesium viel Bromcalcium und Brommagnesium; nun leitet man Chlorgas in dieselben und schüttelt das dadurch frei gemachte Brom mit Aether aus, versetzt die Aetherauszüge mit Kalilauge, destillirt den Aether ab und glüht das rückständige Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kali, bis das letztere Salz auch in Bromkalium verwandelt worden ist, worauf man es auflöst und krystallisiren lässt. Das Hineinkommen der fremden Salze wird dabei leicht erklärlich; neben dem Brom wird durch das Chlor auch das Jod frei, es erzeugen sich nicht allein Chlorbrom, sondern auch Chlorjod, welche beide von dem Aether mit ausgezogen werden und mit dem Kali sowohl Jodkalium als auch Chlorkalium erzeugen; eine nicht völlig reine Kalilauge bringt schwefelsaures Kali und noch Chlorkalium hinzu etc.

Adrian gibt auch die Prüfungen des Bromkaliums auf die erwähnten fremden Salze an, ich glaube dieselben aber nach den im

Jahresberichte für 1868 S. 207—209 gemachten Mittheilungen hier als bekannt übergehen zu können.

Ein reines Bromkalium wird dagegen nach Adrian selbstverständlich erhalten, wenn man dazu das käufliche Brom zunächst nach dem von ihm angegebenen und bereits S. 271 dieses Berichts referirten Verfahren von Chlor und Jod befreit, dann in *reiner* Kalilauge bis zur Sättigung auflöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, das nun aus Bromkalium und bromsaurem Kali bestehende Salzgemenge glüht, bis das letztere auch in Bromkalium verwandelt worden ist, nun in Wasser löst und die Lösung krystallisiren lässt.

Eine Reinigung des Bromkaliums von Jodkalium ist bereits im Jahresberichte für 1869 S. 230 mitgetheilt worden.

Dass aber das Bromkalium nicht bloss von französischen, sondern auch von englischen Fabrikanten sehr unrein und unzulässig verbreitet wird, zeigen die Resultate der Analysen, welche Austie (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 24) mit 13 Proben dieses Salzes aus dem englischen Handel vorgenommen hat. Die zuerst ausführlicher quantitativ untersuchten 6 Proben enthielten nach Procenten:

	KBr	KCl	KJ	Andere Beimischungen	HO
No. 1	93,52	4,75	0,240	1,090	0,40
2	93,07	5,04	0,018	1,402	0,47
3	89,79	8,16	0,021	0,999	1,03
4	94,07	3,81	0,045	1,405	0,67
5	91,90	5,25	0,062	2,478	0,31
6	92,61	3,67	0,352	2,768	0,60

Von den 7 Proben aus anderen Häusern zweiten Ranges zeigten 5 einen Gehalt an Chlorkalium und Jodkalium, die beiden anderen nur Chlorkalium. Alle enthielten schwefelsaures Kali und Natron, und 5 auch kohlensaures Kali. In 2 Proben zeigten sich auch Spuren von bromsaurem Kali. Der Wassergehalt betrug 0,42 bis 1 Procent. Der Gehalt an Chlorkalium stieg von 2,5 bis 8,06 Proc. Alle fremden Bestandtheile zusammen betrugen in einer Probe nur 0,48 und in den übrigen 9 bis 11 Procent.

Jodetum Kalicum. Für die Prüfung des *Jodkaliums* auf jodsaures Kali verwirft Schering (Archiv der Pharmac. CXCIV, 163) mit Recht das gewöhnliche Versetzen seiner Lösung mit Salzsäure. um dabei eine gelbliche bis bräunliche Färbung durch Jod zu beobachten, welches bekanntlich dadurch ausgeschieden wird, dass die Salzsäure aus dem Jodkalium nur farblose Jodwasserstoffsäure frei macht, aber aus jodsaurem Kali, wenn solches vorhanden, auch Jodsäure, die sich dann mit der Jodwasserstoffsäure in Wasser und freies Jod umsetzt. Nun kann die Salzsäure bekanntlich leicht ein wenig Chlor enthalten, welches auch aus reinem Jodkalium gelb oder bräunlich färbendes Jod frei macht. Schering empfiehlt daher für diese Prüfung die Anwendung von Weinsäure in der Art, dass man in die mit luftfreiem Wasser bereitete Lö-

sung von Jodkalium einen kleinen Krystall von Weinsäure einlegt, der sich, wenn Jodsäure vorhanden, dann bald mit einer unverkennbaren gelben Zone umgibt. Ref. hat aus dem oben angeführten Grunde schon immer Acetum concentratum für diese Prüfung angewandt.

Schering hat ferner die Beobachtung gemacht, dass sich in einem völlig reinen Jodkalium auch Jodsäure beim Aufbewahren erzeugen kann, namentlich dann, wenn es völlig neutral ist und nicht genügend von der Luft und Feuchtigkeit abgeschlossen wird, aber weniger, wenn das Jodkalium ein wenig freies Kali enthält. Ein solches, freies Kali enthaltendes Jodkalium ist aber jedenfalls zu verwerfen, indem es manche Unannehmlichkeiten veranlassen kann, wie z. B. wenn Aerzte eine Lösung von Jodkalium mit wenig freiem Jod versetzen lassen, indem eine solche Lösung je nach dem Zusatz von Jod gelb bis braun seyn muss, aber mit Jodkalium, welches freies Kali enthält, farblos wird (vergl. den Art. „Jod“ S. 274 dieses Berichts).

Bei Versuchen, das Jodkalium völlig wasserfrei herzustellen, wie es für gewisse analytische Anwendungen erforderlich ist, hat Pettersson (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 362) die folgenden beachtenswerthen Erfahrungen gemacht:

Trocknet man reines Jodkalium mehrere Stunden lang bei +180 bis 200°, so verändert es sich nicht, verliert aber in dieser Temperatur alles Wasser, wenn man sie so lange unterhält, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

Erhitzt man es aber hierbei auch nur 1/2 Stunde lang auf +230 bis 250°, so absorbirt es Sauerstoff, welcher nicht allein entsprechend Jod austreibt, sondern auch Jod oxydirt und daher kann man dann in dem Jodkalium mehr oder weniger jodsaures Kali nachweisen. Dasselbe ist der Fall, wenn man die Krystalle von Jodkalium auch nur bis zu ihrer Verknisterung erhitzt. Noch weiter und bis zur alkalischen Reaction erstreckt sich die Erzeugung von jodsaurem Kali, wenn man das Jodkalium bis zum völligen Schmelzen erhitzt.

Schmilzt man dagegen das Jodkalium in einem Strom von Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas, so verliert es wohl etwas Jod und wird entsprechend alkalisch, aber es bekommt dann keinen Gehalt an jodsaurem Kali, was leicht erklärlich ist.

Diese Nachweisungen sind mithin bei der Bereitung des Jodkaliums wohl zu berücksichtigen, und sie erklären es deutlich, warum man bekanntlich das Jodkalium immer alkalisch reagirend und unter gewissen Umständen auch jodsaures Kali enthaltend bekommt, wenn es bei seiner Herstellung nach einigen Methoden einer höheren Temperatur unterworfen war.

Kali sulphuratum s. Hepar sulphuris alcalinum. Bekanntlich hat man früher angenommen, dass bei dem vorschriftsmässigen gelinden Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali und Schwefel nach der Gleichung

$$\begin{array}{lcl} & \text{Theile} & \text{Atome} \\ \dot{K}\ddot{C} & — 1{,}72 = & 4 \\ S & — 1{,}00 = & 10 \end{array} \Big\} = \begin{cases} 4CO^2 \\ 3KS^3 \\ \dot{K}\dddot{S} \end{cases}$$

unter Entwickelung von Kohlensäure eine Mischung von schwefelsaurem Kali und dreifach Schwefelkalium in dem Atom-Verhältniss wie 1:3 als fertiges Präparat erhalten werde, dem aber auch noch, da alle Vorschriften, bis auf einige wenige in neueren Pharmacopoeen, 2 Theile kohlensaures Kali auf 1 Theil Schwefel anzuwenden verlangen, der entsprechende Ueberschuss (= 0,28) von dem kohlensauren Kali mechanisch beigemengt bleiben müsse.

Aber schon vor 24 Jahren wiesen Fordos & Gelis (Jahresb. für 1846 S. 81) factisch nach, dass diese Erklärung des Processes unrichtig war und dass die Erzeugung von schwefelsaurem Kali sich erst in Folge eines durch vorschriftswidrig zu starke und anhaltende Hitze bedingten secundären Processes vollziehe, indem ihre Versuche bestimmt erwiesen, 1) dass bei dem vorschriftsmässigen gelinden Zusammenschmelzen sich allemal 3 Atome kohlensaures Kali mit 8 Atomen Schwefel nach der Gleichung

$$\begin{array}{lcl} & \text{Theile} & \text{Atome} \\ \dot{K}\ddot{C} & — 1{,}608 = & 3 \\ S & — 1{,}000 = & 8 \end{array} \Big\} = \begin{cases} 3CO^2 \\ 2KS^3 \\ 1\dot{K}\ddot{S} \end{cases}$$

unter Entwickelung von Kohlensäuregas in ein mechanisches Gemisch von dreifach Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali nach dem Atomverhältniss wie 2:1 umsetzen, 2) dass bei der gewöhnlichen Vorschrift von 2 Theilen kohlensaurem Kali auf 1 Theil Schwefel der Ueberschuss (=0,392) des ersteren unverändert bleibt, und 3) dass erst alsdann, wenn man vorschriftswidrig zu stark und zu lange schmilzt, die 3 Gemengtheile (KS^3, $\dot{K}\ddot{S}$ und $\dot{K}\ddot{C}$) in der Art auf einander reagiren, um ein Gemenge von KS^3, KS^2 und $\dot{K}\dddot{S}$ unter neuer Entwickelung von Kohlensäuregas hervorzubringen, natürlich je nach der Stärke und Dauer des Schmelzens mehr oder weniger vollkommen.

Zur Vermeidung der Beimengung von unverändert bleibendem kohlensauren Kali, möglicherweise auch um den erwähnten secundären Process zu verhindern, haben einige neuere Pharmacopoeen das Verhältniss zwischen kohlensaurem Kali und Schwefel abgeändert, ihren Zweck dadurch aber doch nicht völlig erreicht; so verlangt die Württemberger Pharmacopoe die Bearbeitung von 3 Theilen $\dot{K}\ddot{C}$ und 2 Theilen Schwefel, die Hannoversche Pharmacopoe dagegen die von 7 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Theilen Schwefel, und vergleicht man diese relativen Theile mit den theoretischen (1,608:1), so findet man leicht, dass auch hier noch eine, allerdings viel geringere Menge von $\dot{K}\ddot{C}$ unverändert beigemengt bleiben muss. Inzwischen scheinen wir gar kein Recht zu haben, die bei einer alt hergebrachten Bereitung aus 2 Theilen $\dot{K}\ddot{C}$ und 1 Theil Schwefel 15,5 Procent in der fertigen Schwefel-

leber betragende Beimischung von kohlensaurem Kali ganz oder auch nur theilweise wegzulassen. Ganz abnorm war die Vorschrift der früheren Schwedischen Pharmacopoe, welche gleiche Theile $\dot{K}\ddot{C}$ und S zusammenzuschmelzen forderte, indem sich dieselben gerade auf in ein Gemisch von $4\dot{K}\ddot{S}$ und $8KS^5$ verwandeln, welche sich dann ebenfalls durch ein zu starkes und langes Schmelzen in $3\dot{K}\dddot{S}$ und $9KS^5$ umsetzen, weshalb Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie ganz richtig lehren konnte, dass die Schwefelleber *fünffach* Schwefelkalium enthalte, welche Angabe dann in der pharmaceutischen Literatur häufig unrichtigerweise auch auf die Producte nach den Vorschriften aller übrigen Pharmacopoeen in Anwendung gebracht worden ist.

An diese Thatsachen und Verhältnisse habe ich hier erinnert, um einfacher und klarer über eine Abhandlung referiren zu können, welche Watts in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 416" mittheilt, und worin derselbe mit Analysen selbst dargestellter und aus dem Handel entnommener Schwefelleber-Proben die völlige Richtigkeit der theoretischen Angaben von Fordos & Gelis constatirt. Er hat nämlich gefunden,

1. dass der Process bei dem vorschriftsmässigen Zusammenschmelzen stets in der Umsetzung von $3\dot{K}\ddot{C}$ mit 8S zu $2KS^3$ und $1\dot{K}\dddot{S}$ verläuft, mag man beide Ingredienzen genau in den entsprechenden Atomgewichtsverhältnissen oder auch das $\dot{K}\ddot{C}$ im Ueberschuss verwenden,

2. dass darauf erst durch vorschriftswidrig stärkeres und längeres Schmelzen in der oben angeführten Weise die Bildung von schwefelsaurem Kali in der Masse erfolgt und zwar

a) auf alleinige Kosten des in der Masse vorhandenen unterschwefligsauren Kalis nach der Gleichung

$$4\dot{K}\ddot{S} = \begin{cases} 3\dot{K}\dddot{S} \\ 1KS^5, \end{cases}$$

mithin neben fünffach Schwefelkalium, wenn das Präparat nur aus $2KS^3$ und $\dot{K}\ddot{S}$ besteht (das KS^5 dürfte sich dann auch wohl noch mit KS^3 zu KS^4 verwandeln, welches eben so wenig wie das KS^5 die eigenthümliche Leberfarbe des richtigen Präparats nicht auffallend abändert); und

b) auf gemeinschaftliche Kosten von $\dot{K}\ddot{S}$, KS^3 und $\dot{K}\ddot{C}$, wenn das Präparat nach Vorschrift mit überschüssigem $\dot{K}\ddot{C}$ bereitet war, welchen Fall Watts nicht speciell erörtert, bei dem aber neben dem $\dot{K}\dddot{S}$ weder KS^5 noch KS^4, sondern ein Theil des KS^3 zu KS^2 reducirt wird, wie schon die bekannte schmutzig grünliche Farbe des meistens also verdorbenen Präparats ausweist.

3. dass der in 2. erwähnte secundäre Process aber nur sehr schwierig *ganz* zu vermeiden ist, und

4. dass sich bei diesem secundären Process niemals schwefligsaures Kali erzeugt.

Für die Prüfung der verschiedenen selbst bereiteten und aus dem Handel bezogenen Schwefelleber-Proben auf ihre Bestandtheile und deren quantitative Bestimmung hat Watts nicht das Verfahren von Fordos & Gelis durch Ausziehen des KS^3 mit Alkohol angewandt und vielleicht auch nicht gekannt, auch nicht die in analytischen Werken angegebene Behandlung mit einer Lösung von Höllenstein in Ammoniakliquor als zweckmässig erachtet, sondern er fand dazu die Methode von Werther am einfachsten und sichersten, welche darin besteht, dass man die Lösung der Schwefelleber in Wasser mit frisch gefälltem und völlig ausgewaschenem kohlensauren Cadmiumoxyd im zweckmässigen Ueberschuss vermischt: schon kalt erfolgt beim Umschütteln damit die Verwandlung desselben in Schwefelcadmium sehr rasch und ohne Erwärmung, und muss dasselbe, wenn seine Bildung auf Kosten des KS^3 ganz vollendet ist, sofort abfiltrirt und nachgewaschen werden, weil es leicht klumpig wird, aber sonst gerade keine erhebliche Neigung besitzt, sich an der Luft zu oxydiren. Das $\dot{K}\ddot{S}$ in der Schwefelleber wird durch das kohlensaure Cadmiumoxyd nicht afficirt.

a. Das erhaltene Schwefelcadmium wird dann mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die erzeugte Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt, nach dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure, aus dieser wiederum der Schwefel und dieser endlich auf KS^3 berechnet.

b) In der von dem Schwefelcadmium und überschüssigen kohlensauren Cadmiumoxyd abgelaufenen Flüssigkeit nebst Nachwaschwasser wird die unterschweflige Säure titrirend mit einer Decinormallösung von Jod bestimmt und dann auf unterschwefligsaures Kali berechnet.

c) Für die Bestimmung von etwa erzeugtem schwefelsauren Kali wird endlich eine besondere Probe der Schwefelleber in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, absorbirt bleibender Schwefelwasserstoff durch Erhitzen ausgetrieben, die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt und der erzeugte schwefelsaure Baryt auf schwefelsaures Kali berechnet.

d) Zur Bestimmung des Kaliums und Kali's wurde die Schwefelleber in einem Porcellantiegel in Berührung mit der Luft möglichst vollständig geröstet, der Rückstand durch Befeuchten mit Salpetersäure und Verdunsten bis zur Trockne vollends oxydirt, mit Schwefelsäure schwach übersättigt, der Ueberschuss an Schwefelsäure völlig abgeraucht, das rückständige schwefelsaure Kali gewogen und berechnet.

Hierauf resümirt Watts die Resultate seiner Analysen, zunächst die Mittelzahlen von 4 selbst aus genau 3 Atomen $\dot{K}\ddot{C}$ und 8 Atomen Schwefel bereiteten Proben, und schickt denselben die voraus, welche nach der Theorie erhalten worden seyn müssten:

Theorie:

Schwefel	35,68	$= KS^3 - 64,68$	= 100
Kalium	29,00		
Unterschwefligsaures Kali	35,32	. . . 35,32	

Praxis:

Schwefel	36,13
Kalium	25,28
Unterschwefligsaures Kali	38,32
Schwefelsaures Kali . .	0,87

Dieses letztere Resultat weist entscheidend aus, dass die Theorie von Fordos & Gelis als völlig richtig angesehen werden muss, und dass Watts in der Praxis der Theorie wohl so nahe gekommen ist, wie nur immerhin möglich seyn wird, dass sich somit in seinen Präparaten trotz aller Sorgfalt doch schon etwas schwefelsaures Kali und entsprechend auch etwas von KS^5 oder KS^4 erzeugt hatte; demzufolge hätte der Gehalt an unterschwefligsaurem Kali geringer, wie gefunden, ausfallen sollen, aber wahrscheinlich hat sich der kleine Ueberschuss bei der Handhabung des Präparats durch den Sauerstoff der Luft erzeugt, wovon nachher noch die Rede seyn wird.

Dann stellt Watts die Resultate der Analysen von 3 Handelsproben vor, welche ergaben:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
Schwefel	25,45	28,17	28,32
Kalium	17,21	22,65	20,20
Unterschwefligsaures Kali	21,56	38,00	31,82
Schwefelsaures Kali .	3,38	2,34	4,32
Kohlensaures Kali . .	32,72	7,50	14,09
Schwefeleisen	—	0,92	1,00

Die Beurtheilung dieser Proben ist nach dem Vorhergehenden sehr leicht: Nr. 1 war mit gar zu vielem kohlensauren Kali, aber sonst ganz sorgfältig hergestellt; Nr. 2 war mit zu vielem Schwefel und gerade nicht sorgfältig, vielleicht in einem eisernen Tiegel bereitet oder auf eine Eisenplatte ausgegossen, daher der Schwefel fast einem KS^4 entspricht etc., und Nr. 3 war offenbar mit 2 Theilen kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel bereitet etc.

Um endlich den Einfluss der Luft auf die Schwefelleber zu erfahren, analysirte Watts eine Probe, welche etwa 9 Monate lang in einem Glase mit unvollständig schliessendem Stöpsel gestanden hatte und dadurch verdorben war. Dieselbe ergab nach Procenten:

Unterschwefligsaures Kali	51,60
Schwefelsaures Kali .	18,06
Freien Schwefel . . .	15,42
Schwefeleisen	1,73
Kohlensaures Kali . .	3,10
Feuchtigkeit	8,89

Das Schwefelkalium darin war also völlig zerstört und durch den Sauerstoff der Luft daraus unter Abscheidung von Schwefel

eine entsprechende grössere Menge von unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Kali erzeugt.

Schliesslich bemerkt **Watts**, dass ein richtig bereitetes Präparat aussen und innen auf dem Bruch eine gleichmässige lebhaft mahagonibraune Farbe besitze, während eine hellere, orange oder gar nur gelbe Farbe einen grösseren oder geringeren Gehalt an unverändert beigemischtem kohlensauren Kali ausweise, und dass die Schwierigkeit, ein richtiges Präparat zu erzielen, in demselben Grade wachse, je grössere Mengen man davon auf einmal bearbeite, in Folge dessen er sehr anräth, nie mehr als $\frac{1}{4}$ oder höchstens $\frac{1}{2}$ Pfund auf einmal zu behandeln, die Mischung dazu in eine Florentiner Flasche zu schütten, dieselbe locker zu verstopfen, dann unter sanftem Bewegen über einem **Bunsen**'schen Gasbrenner vorsichtig und schliesslich bis zum ruhigen Fluss zu erhitzen, die Flasche nun gut verschlossen erkalten zu lassen, noch warm zu zerschlagen, die Schwefelleber in grobe Stücke zu zerklopfen und diese sofort in luftdicht schliessende Gläser zu bringen (Ref. räth Flaschen mit Glasstöpseln, welche letzteren mit etwas Talg eingerieben worden sind).

Für die Mischung empfiehlt **Watts** 20 Theile trocknes kohlensaures Kali und $12\frac{1}{3}$ Theil Schwefel, welche sich mithin bei der Behandlung gerade auf in $2KS^3$ und $1\dot{K}\ddot{S}$, ohne alle Beimischung von überschüssigem kohlensauren Kali, verwandeln und daher den Forderungen unserer Pharmacopoeen nicht entsprechen, weil diese nunmehro überall 2 Theile $\dot{K}\ddot{C}$ und 1 Theil S vorschreiben.

Natrium. Natrium.

Chloretum natricum. Unter der Leitung von **Ludwig** hat **Levin Enders** (Archiv der Pharmac. CXCIII, 20) fünf verschiedene Sorten von *Kochsalz* aus *Dürrenberg* (Nr. 1), aus *Artern* (Nr. 2), aus *Halle* (Nr. 3), aus *Erfurt* (Nr. 4) und aus *Luisenhall* bei Stotternheim (Nr. 5) analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.
Chlornatrium	92,642	94,835	92,773	96,941	96,866
Chlormagnesium	0,719	0,616	0,865	0,017	0,060
Schwefels. Natron	0,307	0,488	—	0,049	—
Schwefels. Kalk	1,632	1,061	1,296	2,093	0,964
Kohlens. Kalk	—	—	0,466	—	0,110
Wasser . . .	4,700	3,000	4,600	0,900	2,000

und ausserdem Spuren von Eisen. Für den Genuss erklärt **Ludwig** ein Kochsalz um so tauglicher, je geringer der Gehalt an schwefelsaurem Natron und Kalk, und daher von obigen Sorten die unter Nr. 5 aufgeführte von Luisenhall bei Stotternheim für die beste. — Unter der Leitung von **Ludwig** haben **Enders** & **Höhn** (am angef. O. S. 23) auch die

Salzsoole von Luisenhall chemisch untersucht. Dieselbe hatte 1,1762 specif. Gewicht bei 11° und fanden sie darin als Mittel von 2 Analysen

Chlornatrium . . .	22,091	Proc.
Chlormagnesium . .	0,003	„
Brommagnesium . .	Spur	
Kohlensaure Talkerde	0,072	„
Kohlensaure Kalkerde	0,051	„
Schwefelsaure Kalkerde	0,414	„

somit 0,540 Proc. fremde Salze gegen 22,091 Proc. Chlornatrium. *Wasser* folglich = 77,369 Proc.

Brometum natricum. Nach einer Mittheilung von Castelhaz (Compt. rend. LXX, Nr. 19 p. 1050) hat Dr. Morin das *Bromnatrium* als Arzneimittel in allen Beziehungen zweckmässiger und wirksamer befunden wie das namentlich in neuerer Zeit ganz allgemein in Gebrauch gezogene Bromkalium, und er schliesst daran eine einfache Bereitungsweise, nach welcher man das Salz eben so leicht wie völlig rein und frei von bromsaurem Natron erhalten kann.

Man tropft reines Brom zu kleinen Portionen nach einander in reinen und abgekühlten Ammoniakliquor, bis eine permanente gelbliche Färbung einen sehr kleinen Ueberschuss andeutet; unter Erhitzung und brausender Entwickelung von reinem Stickgas hat sich dann nach

$$\left.\begin{matrix}4NH^3\\3Br\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}N\\3NH^4Br\end{matrix}\right.$$

eine Lösung von Bromammonium erzeugt (welches Salz bekanntlich ebenfalls als Arzneimittel verlangt und eben so dargestellt wird, und auf 100 Gewichtstheile Ammoniakliquor von 0,96 specif. Gewicht wird man dazu nahe $35^1/_3$ Gewichtstheile Brom verbrauchen). Die Reaction ist so heftig, dass, wenn man das Ammoniak nicht gut abkühlt und das Brom in kleinen Tropfen nach einander zufügt, sowohl viel Ammoniak als auch Brom mit dem Stickgas fortgerissen wird, und ist es daher anzurathen, die Operation in einer tubulirten Retorte vorzunehmen, um das Brom durch den Tubus einzutropfen und den Hals der Retorte mit einer Condensations- und Abkühlungs-Vorrichtung zu verbinden, woraus nur das Stickgas entweichen kann, alles übrige Mitfolgende sich aber darin condensiren muss, so dass das darin Condensirte schliesslich zu der Hauptflüssigkeit wieder zurückgebracht werden kann.

Das Product wird dann erhitzt, bis das wenige überschüssige Brom ausgetrieben und die Flüssigkeit farblos geworden ist, nun mit soviel kohlensaurem Natron $=\dot{Na}\ddot{C}+10HO$ versetzt, als gerade zur Umsetzung in kohlensaures Ammoniumoxyd und Bromnatrium erforderlich ist (für allemal 100 Theile angewandtes Brom wird man etwa 179 Theile von dem $\dot{Na}\ddot{C}+10HO$ verbrauchen), erhitzt bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks und verdun-

stet dann weiter zum Krystallisiren. Begreiflich kann man dabei auch das kohlensaure Ammoniak auffangen und condensiren, was sich wenigstens bei einer Bereitung im Grossen jedenfalls der Mühe lohnt. Man kann ferner auch jodhaltiges Brom anwenden, aber dann muss man das Bromammonium erst krystallisiren lassen, wobei das so leicht lösliche Jodammonium in der Mutterlauge zurückbleibt.

Das so erhaltene *Bromammonium* krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche völlig neutral und leichtlöslich sind, sich an der Luft nur langsam zersetzen, und wovon allemal 100 Theile nahe zu 147,5 Theile $\dot{Na}\ddot{C}+10HO$ zur Umsetzung in Bromnatrium und kohlensaures Ammoniak verbrauchen.

Man kann, wie leicht einzusehen, zur Zersetzung auch kaustische Natronlauge verwenden, in welchem Falle man dann beim Erhitzen freies Ammoniak zum Auffangen bekommt, allein für Darstellungen im Kleinen macht die Herstellung einer reinen und auf den Gehalt geprüften Natronlauge unnöthige Weitläufigkeiten.

Das *Bromnatrium* krystallisirt bekanntlich in Temperaturen über $+30°$ in *wasserfreien* würfelförmigen Krystallen, dagegen unter $+30°$ in sechsseitigen Tafeln, welche 26,37 Proc. Krystallwasser enthalten und $= NaBr+4HO$ sind, was für eine medicinische Verwendung wohl zu beachten ist, da dieses wasserhaltige Salz um mehr als $^1/_4$ weniger wirksam ist.

Dass endlich das Bromnatrium wirksamer befunden worden ist wie das Bromkalium, hat offenbar insbesondere darin seinen Grund, dass das erstere 77,6, das letztere aber nur 67,2 Procent Brom enthält, wenn man beide als wasserfreie Salze vergleicht. Eine wohlthuendere Wirkung des Natronsalzes ist davon unabhängig und anderweitig zu erklären.

Hydratum natricum. Während der grossen Kälte einiger Tage im vorigen Winter bekam Hermes (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 122) das *Natronhydrat* $= \dot{Na}\dot{H}^8$ noch schöner wie vor 7 Jahren (Jahresb. für 1863 S. 101) aus einer Natronlauge von 1,365 specif. Gewicht angeschossen. Die Krystalle waren glasartige, völlig durchsichtige und farblose rhombische Prismen mit Winkeln von 98° an den vorderen Seitenkanten, welche an den schärferen Seitenkanten schwach abgestutzt sind. Die Krystalle fangen schon bei $+6°$ an zu schmelzen. Auch aus einer Natronlauge, welche Chlornatrium, schwefelsaures Natron enthält, kann dieses krystallisirte Natronhydrat ziemlich rein erhalten werden.

Bei der Analyse fand Nieper darin 69,91 Proc. Krystallwasser, welches obiger Formel entspricht, und theilt Hermes seine neue Erfahrung darüber aus dem Grunde mit, weil selbst in den neuesten Lehrbüchern der Chemie die Zusammensetzung des Natronhydrats noch immer unrichtig angegeben werde.

Natron nitricum. In dem käuflichen *salpetersauren Natron* (Chilisalpeter) hat Wagner (Polyt. Centralblatt 1870 S. 1226) nach Procenten gefunden:

Salpetersaures Natron	94,03
Salpetrigsaures Natron	0,31
Chlornatrium . . .	1,52
Chlorkalium . . .	0,64
Schwefelsaures Natron	0,92
Jodnatrium . . .	0,29
Chlormagnesium . .	0,93
Borsäure	Spuren
Wasser	1,36

Hierbei ist zu beachten, dass dieses Salz eine sehr variirende Mischung ausweisen kann.

Natron carbonicum crudum. Im vorigen Jahresberichte S. 244 ist eine Prüfung der *Soda* auf einen Gehalt an kaustischem Natron von Müller mitgetheilt, zufolge welcher ein auch noch so geringer Gehalt an demselben eine verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali augenblicklich *grün* färben soll, aber nur roth, wenn das Natron völlig an Kohlensäure gebunden ist. Bohlig (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIII, 80) hat nun durch eine Reihe von Versuchen entschieden nachgewiesen, dass Müller's Beobachtung auf einem Irrthum beruht, und dass sie nicht von kaustischem Natron abhängig ist, sondern von irgend einem anderen fremden, die Uebermangansäure zu Mangansäure reducirfähigen Körper, deren es bekanntlich gar viele, besonders organische gibt. Bei Müller's Versuchen kann wahrscheinlich ein geringer Gehalt an unterschwefligsaurem Natron, der in der Soda sehr gewöhnlich ist, die Ursache der Grünfärbung gewesen seyn, wiewohl dieselbe keinen bestimmten Körper allein ausweist. Ich halte es daher auch nicht für nöthig, die Versuche von Bohlig speciell zu referiren.

Von der gewöhnlich *Trona* genannten Soda aus den Natronseen in Aegypten hat Popp (Annal. d. Chem. u. Pharmac. CLV, 348) drei verschiedene authentische Proben analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
Natronsesquicarbonat	64,30	32,20	26,15
Schwefelsaures Natron	1,50	24,00	66,66
Chlornatrium . . .	8,40	33,30	2,63
Schwefelsauren Kalk	1,30	—	—
Wasser	22,50	8,87	4,05
Unlösliche Stoffe .	1,65	1,35	0,40

Diese Soda kann demnach eine sehr ungleiche Zusammensetzung und davon abhängig einen verschiedenen Werth haben. Nr. 1 war ein Aggregat von kleinen durchsichtigen und deutlich erkennbaren prismatischen Krystallen, Nr. 2 dagegen eine krystallinische Salzkruste mit weniger gut erkennbaren Prismen, und Nr. 3 eine derbe krystallinische Salzmasse, worin bestimmte Krystalle nicht erkannt werden konnten.

Popp findet es auffallend, dass man die Producte der Natronseen noch immer sehr wenig ausbeute, aber daran knüpft Wöh-

ler in einer angehängten Notiz eine Mittheilung von Brugsch, zufolge welcher an dem linken Ufer des Nils nicht weit von Cairo 6 Natronseen vorkommen, auf deren Boden sich das Salz in Krusten absetzt, welche mit eisernen Barren in grossen Stücken ausgebrochen und in der Sonne getrocknet werden. — Eine neue

Ccollpa (spr. Koïchpa) genannte natürliche Soda ist von Schickendanz (Ann. d. Ch. u. Pharmac. CLV, 359) beschrieben und analysirt worden. Sie tritt in Gestalt von Efflorescenzen an den Seiten der Flüsse der Cordillere auf, wo diese sich in den Thälern ausbreiten und im Sommer anschwellen, aber im Winter mehr oder weniger wieder zurückziehen und so austrocknende Seitenflächen hinterlassen. Von einer solchen Seitenfläche am Rio de Hualfin, welcher Fluss aus den Höhen der Sierrá de Gulampaja hervorkommt, sammelte Schickendanz die Salz-Efflorescenz, welche die Eingeborenen „Ccollpa" nennen, zum Waschen und zur Bereitung von Seife anwenden, und über die er nun Folgendes angibt.

Sie bildet ein weisses, unter einem Mikroscop körnig-krystallinisch erscheinendes Pulver und enthält nach Procenten:

Natron .	38,595	Kohlensäure	24,142
Kali . .	0,538	Schwefelsäure	1,924
Wasser .	21,475	Chlornatrium	6,307
Organisches	0,554	Thon und Sand	5,788

und ausserdem Spuren von Kalkerde und Talkerde, und er nimmt daher an, dass diese Efflorescenz im Wesentlichen der Formel $\dot{N}a\ddot{C}+2HO$ entspreche, die übrigen gefundenen Stoffe mithin nur als mechanische Unreinigkeiten zu betrachten seyen.

Inzwischen hatte er diese Efflorescenz schon einige Jahre aufbewahrt und lehrte nachher die Analyse einer frischen Probe, dass sie bereits Wasser verloren hatte und das kohlensaure Natron darin natürlich der Formel $\dot{N}a\ddot{C}+3HO$ entspricht.

Diese Nachrichten hat Schickendanz im Mai 1870 vom Hüttenwerk Pilciao in der argentinischen Provinz Catamarca aus mitgetheilt.

Natron bicarbonicum. Wie die gewöhnlichen Bereitungsweisen dieses Salzes (Sättigen einer Lösung von einfach kohlensaurem Natron, oder des krystallisirten kohlensauren Natrons, oder einer Mischung von krystallisirtem und entwässertem kohlensauren Natron mit Kohlensäure) nur schwierig oder gar nicht ein vóllendetes *Natronbicarbonat* $= \dot{N}a\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$ zu liefern im Stande sind, sucht Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 42) nach eignen Erfahrungen darzulegen. Nach der im vorigen Jahresberichte S. 244—250 mitgetheilten ausführlichen Klarlegung der Verhältnisse dieses Salzes von Biltz kann ich mich hier auf die Mittheilung einiger Angaben von Hager als sich daran schliessend beschränken. Am unvollendetsten erhält man das Salz, wenn man Krystalle von einfach-kohlensaurem Natron einer Atmosphäre von Kohlensäuregas aussetzt, wobei bekanntlich eine Lösung von einfach-kohlensaurem

Natron von dem sich erzeugenden Bicarbonat abfliesst. Setzt man ferner ein Gemisch von krystallisirtem und von entwässertem einfach-kohlensaurem Natron einer Atmosphäre von Kohlensäuregas aus, so erzeugt sich in der Oberfläche allerdings wahres Bicarbonat, aber nach innen nur Sesquicarbonat, um so reichlicher, je grösser die Massen der Mischung, welche dem Kohlensäuregas ausgesetzt werden, und das Sesquicarbonat ist dann erst bei etwa +40° willig, noch mehr Kohlensäure zur Bildung von Bicarbonat aufzunehmen.

Dagegen soll man das auf die eine oder andere Weise bereitete und unvollendet gebliebene Salz dadurch in völliges Bicarbonat verwandelt erhalten, dass man es zerreibt, dann längere Zeit einer Atmosphäre von feuchtem Kohlensäuregas aussetzt und nun in einer Atmosphäre von trocknem und warmem Kohlensäuregase trocknet.

Gleichwie Biltz erklärt auch Hager die schwefelsaure Magnesia und Quecksilberchlorid, in der gewöhnlichen Weise angewandt, für unzuverlässige Reagentien, wenn man damit das Natronbicarbonat auf fehlende Kohlensäure prüfen will. Die von Biltz ermittelte Anwendungsweise des Quecksilberchlorids dazu scheint Hager noch nicht gekannt zu haben, wenigstens hat er sie nicht erwähnt. Dagegen glaubt Hager in dem Quecksilberchlorür das zuverlässigste Reagens für diesen Endzweck erkannt zu haben; schüttelt man nämlich 0,5 Grammen davon und 1 Gramm von dem zu prüfenden Bicarbonat in einer Proberöhre mit 1 bis 1,5 Grammen kaltem Wasser eine Minute lang durch einander, so verändert sich das Quecksilberchlorür nicht, selbst nicht im Laufe eines Tages, wenn das Bicarbonat ein vollendetes ist, enthält dasselbe dagegen auch nur 0,25 Procent einfach kohlensaures Natron, so bekommt das Quecksilberchlorür innerhalb 20 Minuten einen grauen Stich, bei 0,5 Proc. schon innerhalb 10 Minuten, und bei 1 Proc. bereits in wenig Minuten, und dann tritt die graue Färbung um so intensiver und rascher auf, je grösser der Gehalt an einfach-kohlensaurem Natron. Erforderlich ist es aber, dass man bei der Probe nicht mehr Wasser anwendet wie angegeben.

Hager glaubt, dass ein Gehalt von 2 Proc. einfach-kohlensaurem Natron für die Aufnahme des Natronbicarbonats in Apotheken wohl als zulässig angesehen werden könne, und dass auch ein Präparat mit 5 Proc. für technische und hauswirthschaftliche Zwecke genügen dürfte, zu dessen Bestimmung eine Lösung von Bittersalz ausreiche (aber Biltz hat gezeigt, dass man mit dem Bittersalz viel mehr als 5 Procent übersehen kann).

Natron silicicum. Eine Lösung von *Natronwasserglas* von 1,392 specifischem Gewicht zeigt, wie Flückiger (Buchn. N. Repert. XIX, 257) gefunden hat, das eigenthümliche und interessante Verhalten, dass sich daraus die Kieselsäure gallertartig abscheidet, wenn man eine Lösung von 1 Theil salpetersaurem Natron in 1 Theil Wasser dazu setzt, dass aber diese Ausscheidung der Kieselsäure nicht erfolgt, wenn man eine Lösung des salpetersauren

Natrons in 2 Theilen Wasser damit vermischt, indem die Lösung des Wasserglases damit klar bleibt, aber nur in der Kälte, denn wenn man das klare Gemisch nun auf +54° erwärmt, so findet die Abscheidung der Kieselerde in der Art statt, dass dasselbe ganz gallertartig erstarrt, und merkwürdig ist es dann, dass sich die Kieselsäure völlig wieder auflöst, wenn sich die Gallertmasse auf die gewöhnliche Temperatur oder darunter wieder abkühlt, und mit ein und derselben Mischung kann man die Ausscheidung durch Wärme und Wiederlösung durch Abkühlen beliebig viele Male wiederholen, vorausgesetzt dass die Erwärmung nicht höher getrieben wird als gerade zur Ausfällung erforderlich ist, und dass man die Lösung des Wasserglases nicht mit mehr als mit der gleichen Menge von der Lösung des salpetersauren Natrons in 2 Theilen Wasser versetzt hat.

Flückiger hat das Verhalten des Wasserglases auch noch gegen Ammoniak, gegen Salze von Kalium, Natrium, Lithium und Ammonium etc. etc. erforscht, und er wird dadurch zu dem Schluss geführt, dass die im Wasser am leichtesten löslichen Salze der Alkalien überhaupt das Vermögen besitzen, aus einer concentrirten Lösung von Wasserglas die Kieselerde abzuscheiden. Specieller hebe ich daraus hervor:

a. Gegen *Ammoniakliquor:* In 10 Theilen einer Lösung des Wasserglases von 1,392 spec. Gewicht bewirkt 1 Theil Ammoniakliquor von 0,921 noch keine Fällung, aber 2 Theile scheiden die Kieselerde grösstentheils gallertförmig ab; erhitzt man nun auf +90°, so löst sich dieselbe wieder auf, und beim Erkalten bildet sich dieselbe Gallert wieder.

b. Gegen *Salmiak*lösung: Dieselbe scheidet, wie schon lange bekannt, Kieselerde ab, indem sich Chlornatrium und freies Ammoniak erzeugen, aber nie vollständig, weil sich die Kieselerde auch darin etwas löst, und daher erfolgt in sehr verdünnten Lösungen keine Abscheidung.

c. Gegen *kohlensaures Ammoniak:* Dadurch wird, wie schon Wurtz 1852 und Rieckher 1862 gezeigt haben, die Kieselerde abgeschieden, und gründet sich darauf das bekannte Verfahren, die Kieselerde bei der Reinigung der Pottasche auszuscheiden.

d. Gegen *Chlorkalium* und *Bromkalium:* Dieselben scheiden daraus in der Kälte keine Kieselerde ab, wohl aber, wenn man die Mischung erhitzt.

e. Gegen *Rhodankalium, Propylamin, Brom, Chlor, Kreosot, Carbolsäure, Eiweisslösung, gewisse Gummiarten* und *Chloralhydrat:* Dieselben scheiden sämmtliche Kieselerde aus der Lösung des Wasserglases ab.

Der Niederschlag mit den Gummiarten enthält jedoch kein Gummi, und er ist nur durch den Gehalt an Salzen in denselben bedingt, sondern er besteht im Wesentlichen nur aus Kieselerde.

f. Gegen *schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, Kalisalpeter, Tartarus natronatus, Kaliumeisencyanür, Jod, Coniin, Nicotin, Zucker, Dextrin, Glycerin, Harnstoff, Convolvulin, Jalapin*

und *Saponin:* Dieselben scheiden sämmtlich keine Kieselerde ab, selbst nicht beim Erwärmen.

Natron sulphovinicum. Das *schwefelweinsaure Natron* $= (C^4H^{10}O + \dddot{S}) + \dot{Na}\dddot{S}$ oder kürzer $= \dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S}$ scheint ein beachtenswerthes Arzneimittel werden zu sollen. Ohne Rücksprache hatte dasselbe ein Arzt verordnet und dadurch den Apotheker Diez (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIV, 193) in Kitzingen in die Lage einer Selbstbereitung versetzt, welche ihm dann auch in folgender Weise in Zeit von 2 Tagen glückte:

Er vermischte 8 Unzen eines etwa 92 gewichtsprocentigen Alkohols mit 12 Unzen arsenikfreier rauchender Schwefelsäure so rasch, dass die Temperatur der Mischung auf etwa + 75° stieg, verdünnte dieselbe mit Wasser, sättigte sie nun mit kohlensaurem Baryt und filtrirte überschüssigen kohlensauren Baryt ab. Das Filtrat, welches nun schwefelweinsauren Baryt enthielt, wurde mit kohlensaurem Natron möglichst genau ausgefällt, wodurch sich kohlensaurer Baryt und schwefelweinsaures Natron erzeugten. Nachdem der erstere von der Lösung des letzteren abfiltrirt worden war, wurde das Filtrat unter + 100 und zuletzt auf einem Wasserbade bis zu einer Salzhaut abgedampft, aber von dem bekanntlich so leicht zerfliesslichen und leicht löslichen Salze fand sich danach am anderen Morgen nichts auskrystallisirt. Diez verdunstete daher nun die Salzlauge auf einem Wasserbade bis zu einer teigartigen Masse und rührte in derselben fortwährend bis zum Erkalten, und er bekam dabei das schwefelweinsaure Natron in Gestalt eines weissen voluminösen Pulvers abgeschieden. Dasselbe betrug etwas mehr als der angewandte Alkohol.

Ist das Salz richtig, so darf Schwefelsäure in der Lösung desselben keinen Baryt, und Chlorbarium keine ungebundene Schwefelsäure anzeigen. Als eine sehr kennzeichnende Reaction bezeichnet Diez die Bildung von Essigäther, wenn man es mit essigsaurem Kali mischt und erwärmt. — Es bedarf nur etwa 0,6 Theile Wasser zur Lösung und ist so zerfliesslich, dass man es selbstverständlich nur in gut schliessenden Gefässen aufbewahren kann. Das Salz kann in hexagonalen Tafeln krystallisiren, worin 2 Atome Wasser vorkommen, also $= \dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Na}\dddot{S} + 2HO$ sind und 10,78 Proc. Wasser enthalten. Das von Diez dargestellte Salz ist vielleicht wasserfrei und jenem Wassergehalt entsprechend wirksamer. Von Aether wird das Salz nicht gelöst, dagegen ziemlich leicht von Alkohol und aus einer heiss gesättigten Lösung darin scheidet es sich als ein Krystallpulver wieder ab, welches Alkohol, anstatt Krystallwasser, gebunden enthält; bei dem Bereiten darf man also zur leichteren Abscheidung keinen Alkohol anwenden.

Diez ist der Ansicht, dass das schwefelweinsaure Natron im Organismus durch die Magensäure in schwefelsaures Natron und in Alkohol zerfalle, dass der letztere in dem Maasse seines Auftretens belebend wirke und dadurch die durch die purgirende Wirkung des schwefelsauren Natron erfolgende Erschlaffung beseitige.

Ist dieses richtig und bekommen Aerzte davon Kunde, so dürfte das schwefelweinsaure Natron wohl bald ein beliebtes Arzneimittel werden.

Natron sulfocarbolicum gehört zu den im vorigen Jahresberichte S. 377 bereits erwähnten neuen Desinfectionsmitteln Englischer und jetzt auch schon Deutscher Aerzte, und gibt Schering (Archiv der Pharmac. CXCIII, 27) jetzt davon an, dass es ein weisses krystallinisches Pulver und dieses wiederum nach der Formel $(C^6H^4OH,SO^3)^2\underset{,}{N}a+2H^2O$ (in unserer gewöhnlichen Schreibart $=(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{N}a\ddot{S}+4HO)$ zusammengesetzt sey. Das Krystallwasser geht nach ihm daraus bei $+100^{\circ}$ weg. Das im vorigen Jahresberichte erwähnte Salz in Prismen dürfte daher wohl einen anderen Gehalt an Wasser besitzen, was für eine medicinische Verwendung genau festgestellt werden muss.

Die Bereitung dieses Salzes in seiner Werkstätte hat Schering nicht mitgetheilt, aber man wird es wohl völlig rein erzielen können, wenn man den sulfocarbolsauren Baryt, wie er nachher im Artikel „Barium" abgehandelt werden wird, in Wasser löst, die Lösung unter gelindem Erwärmen genau mit kohlensaurem Natron ausfällt, wobei allemal 100 Theile des *wasserfreien* sulfocarbolsauren Baryts genau 59,15 und des *krystallisirten* 53,21 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron $=\dot{N}a\ddot{C}+10\dot{H}$ erfordern, und nach dem Abfiltriren des kohlensauren Baryts das Filtrat zum Krystallisiren verdunstet. Vielleicht ist es auch practischer direct herstellbar, wenn man das aus allemal 100 Theilen Carbolsäure und 120 Theilen Schwefelsäure bereitete, 2 bis 3 Tage gestandene Gemisch, welches nun Sulfocarbolsäure und überschüssige Schwefelsäure enthält (vergl. den Artikel „Baryta sulfocarbolica"), angemessen mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natron im bestimmten Ueberschuss sättigt, nun mit starkem Alkohol versetzt, bis dadurch keine Abscheidung von schwefelsaurem und dem im Ueberschuss zugesetzten kohlensauren Natron mehr erfolgt, dieselben wegfiltrirt und das Filtrat anfangs zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirend und dann wie gewöhnlich zum Krystallisiren verdunstet. Es kommt hier nur darauf an, ob der viele immer nur zu diesem Zweck wieder verwendbare Alkohol das Verfahren nicht zu theuer macht. Wegen der leichten Löslichkeit der sulfocarbolsauren Salze wird man auch wohl den grösseren Theil jener fremden Salze durch Verdunsten vorab auskrystallisiren lassen, erst dann den Rest derselben mit Alkohol nachfällen und dadurch die nöthige Menge von Alkohol bedeutend vermindern können. — In Folge dieser Bereitungsweisen kann das Präparat entweder einen Rückhalt von sulfocarbolsaurem Baryt oder von schwefelsaurem und kohlensaurem Natron behalten haben, die man aber in einer Lösung desselben leicht, den ersteren durch Schwefelsäure und die letzteren durch Chlorbarium entdecken kann. Im Uebrigen muss das Salz völlig farblos seyn.

Nach Schering wird eine Lösung von 24 Centigrammen des sulfocarbolsauren Natrons in 30 Grammen Wasser von Berliner Aerzten als Mundwasser verordnet.

Ammonium. Ammonium.

Ammonium oxalicum neutrale. Dieses Salz ist von Nichols (Wittstein's Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XIX, 562) nach dem Sättigen einer heissen Lösung von Oxalsäure mit Ammoniak beim Erkalten auskrystallisirt erhalten, dann analysirt und auf seine Löslichkeit in Wasser geprüft worden. Er fand es nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{C}+HO$, also eben so wie schon früher zusammengesetzt, und 1 Theil Salz bedarf nach ihm 23,69 Theile Wasser von + 15° zur Lösung, während meist 28 Theile als dazu nöthig angegeben werden.

Ammonium bioxalicum. Dieses *zweifach-oxalsaure Ammoniumoxyd* stellte Nichols (am angef. O. S. 557) auf die Weise dar, dass er eine gewogene Menge von Oxalsäure in Wasser löste, die Lösung genau mit Ammoniakliquor sättigte, nun noch eben so viele Oxalsäure zufügte als vorher aufgelöst worden war, und krystallisiren liess. Er fand das erhaltene Salz nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{C}^2+2HO$ zusammengesetzt und bei + 11°,5 in 15,97 Theilen Wasser löslich.

Ammonium quadrioxalicum. Dieses *vierfach-oxalsaure Ammoniumoxyd* scheint das Salz gewesen zu seyn, welches Anderson auskrystallisirt erhielt, als er Chlorammonium und Oxalsäure zu gleichen Atomen in Wasser löste und krystallisiren liess, und wofür er die Zusammensetzung der Formel $\dot{N}H^4\ddot{C}^2+2HO$ entsprechend gefunden haben wollte. Aber dass ein so erhaltenes Salz kein zweifach-oxalsaures Ammoniumoxyd hat seyn können, folgt offenbar daraus, dass Nichols auf dieselbe Weise ein Salz erhielt, welches nach der Formel $\dot{N}H^4\ddot{C}^4+7HO$ zusammengesetzt und also vierfach oxalsaures Ammoniumoxyd war, welches 61,8 Proc. Oxalsäure enthält, während Anderson 61,92 Proc. darin fand.

Nach Nichols bedarf 1 Theil dieses vierfach-sauren Salzes 39,68 Theile Wasser von 7°,75 zur Lösung.

Barium. Barium.

Chloretum baryticum. Im *Chlorbarium* hat Wittstein (Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XIX, 589) eine Verunreinigung mit unterschwefligsaurem Baryt gefunden, welcher sich durch eine weisse Trübung mit Quecksilberchlorid schon leicht zu erkennen gab. Wittstein will ein Mehreres darüber mittheilen.

Wahrscheinlich hat man bei der Bereitung das vorhandene Eisen durch Schwefelammonium ausgefällt, wie solches beim Bittersalz (Jahresb. für 1863 S. 110) einmal geschehen, wodurch dasselbe einen Gehalt an unterschwefligsaurer Talkerde bekommen hatte.

Baryta sulphurica. Im Jahresberichte für 1859 S. 97 ist nach Vogel & Reischauer etc. mitgetheilt worden, wie sich der *schwefelsaure Baryt*, wenn man ihn fein gemahlen mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali anrührt und kalt stehen lässt, in solcher Menge zu kohlensaurem Baryt und schwefelsaurem Kali umsetzt, dass man davon eine vortheilhafte Anwendung in der Praxis machen kann. Reinsch (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 11) hat nun gefunden, dass wenn man gleiche Atomgewichte schwefelsauren Baryt und kohlensaures Ammoniak mit Wasser übergiesst, 8 Tage lang unter öfterem Durchrühren oder Durchschütteln stehen lässt und auch dann noch auf +60° erwärmt, durchaus keine Umsetzung zu schwefelsaurem Ammoniak und kohlensaurem Baryt erfolgt, dass aber der schwefelsaure Strontian bei einer gleichen Behandlung in schwefelsaures Ammoniak und kohlensauren Strontian übergeht, und dass sich also hierdurch der schwefelsaure Strontian so wesentlich von dem schwefelsauren Baryt unterscheidet, um wahrscheinlich eine zweckmässige Anwendung davon bei Mineralanalysen machen zu können.

Superoxydum baryticum. Das *Bariumsuperoxyd* stellen Tessié du Mothey & Maréchal in Metz (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 51) auf die einfache Weise für technische Zwecke im Grossen dar, dass sie ein Gemisch von kohlensaurem Baryt und Kohle im Ueberschuss in einem Flammenofen der Weissglühhitze aussetzen, wobei sich eine Mischung von kaustischem Baryt und und der überschüssigen Kohle erzeugt, welches dann weiter in einem Strom von Sauerstoffgas geglüht wird, bis die Kohle zu weggegangener Kohlensäure und der Baryt zu zurückbleibendem Bariumsuperoxyd oxydirt worden sind. In einem Strom von atmosphärischer Luft soll der letztere Process nicht gelingen, sondern nur wieder kohlensaurer Baryt gebildet werden.

Baryta sulfocarbolica. Der *sulfocarbolsaure Baryt* ist wohl das beste Material, um daraus durch doppelte Zersetzung mit anderen Salzen die sulfocarbolsauren Salze von Natron (S. 298 dieses Berichts), Zinkoxyd, Kupferoxyd etc. (Jahresb. für 1869 S. 377) herzustellen, welche in der jüngsten Zeit von Sansom und anderen Englischen Aerzten als Desinfectionsmittel putrider Wunden, zu Injectionen, zu Mundwassern etc. mit Erfolg angewandt und auch bereits von einigen Berliner Aerzten dazu bewährt gefunden worden sind.

Die Bereitung dieses sulfocarbolsauren Baryts ist nun von Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 1) nach eignen Versuchen abgehandelt worden. Sie erfordert zunächst die Bildung der Sulfocarbolsäure, welche sich, wie schon lange bekannt, einfach vollzieht, wenn man Carbolsäure (*Phenyl-Alkohol*) = $C^{12}H^{12}O^{2}$ mit concentrirter Schwefelsäure vermischt. Wesentlich und daher sehr zu empfehlen ist es, hierzu nur eine reine völlig farblose und krystallisirte Carbolsäure und eine reine Schwefelsäure von 1,85 spec.

Gewicht, welche der Formel $\dot{H}\dddot{S}$ entspricht, in Anwendung zu bringen. Die Sulfocarbolsäure $=(C^{12}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{H}\dddot{S}$ erzeugt sich daraus allerdings ganz einfach nach

$$\frac{C^{12}H^{12}O^2}{2\dot{H}\dddot{S}}\Big\} = \Big\{\frac{(C^{12}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{H}\dddot{S}}{\dot{H}O}$$

unter Abscheidung von Wasser, folglich aus 1 Atom Carbolsäure mit 2 Atomen Schwefelsäure in völlig analoger Art, wie die Schwefelweinsäure aus dem Aethyl-Alkohol mit Schwefelsäure; allein, gleichwie bekanntlich bei der Erzeugung dieser Säure ein gewisser Theil Aethyl-Alkohol und entsprechend Schwefelsäure unverwandelt übrig bleiben, wenn man 1 Atom Aethyl-Alkohol mit 2 Atomen Schwefelsäure auf einander wirken lässt, so ist solches auch der Fall bei der Sulfocarbolsäure und zwar aus dem Grunde, dass das austretende Wasser einen Theil der $\dot{H}\dddot{S}$ zu $\dot{H}^2\dddot{S}$ verdünnt, welches Hydrat nicht auf Carbolsäure einwirken kann. Um daher von der Carbolsäure als theuerstes Material nichts zu verlieren, muss die Menge der Schwefelsäure um so viel vermehrt werden, dass sie das austretende Wasser separat aufzunehmen vermag, und es ist klar, dass dann eine Mischung von Sulfocarbolsäure mit der überschüssigen Schwefelsäure erhalten wird. 100 Theile Carbolsäure und 104,27 Theile Schwefelsäure stehen genau in dem Atomverhältniss wie 1 : 2, und konnten es daher sowohl Hager als auch Schacht (Archiv der Pharmac. CXCIII, 28) in der Praxis nur als vortheilhaft finden, allemal 100 Theile Carbolsäure mit 120 Theilen Schwefelsäure $=\dot{H}\dddot{S}$ zu vermischen. Diese Vermischung erfolgt mit starker Selbsterhitzung und nach dem Erkalten hat man dann ein dickflüssiges, von möglichst reinen Materialien nur gelbliches Liquidum vor sich, welches nach Schacht schon sogleich mit 10 Theilen Wasser völlig klar und ohne Abscheidung von noch unverwandelter Carbolsäure verdünnt werden kann, woraus aber wegen einer gewissen Löslichkeit der Carbolsäure doch sicher noch keine völlige Verwandlung derselben folgt, und räth daher Hager, der Mischung noch eine 2 bis 3tägige Ruhe zu gönnen, um die Reaction zwischen den beiden Ingredienzen sich völlig oder doch so weit wie möglich vollziehen zu lassen, und sie erst dann mit der 10fachen Menge Wasser zu verdünnen.

Die so erzielte Flüssigkeit wird nun mit reinem kohlensauren Baryt im geringen Ueberschuss gesättigt, von welchem letzteren dazu für allemal 120 Theile angewandter Schwefelsäure $(=\dot{H}\dddot{S})$ nahezu 241 Theile erforderlich sind, aber wegen des zweckmässigen Ueberschusses 245 Theile zugesetzt werden. Unter brausender Entwickelung von Kohlensäure bringt derselbe einerseits mit der freien Schwefelsäure einfachen schwefelsauren Baryt hervor, der mit dem überschüssigen kohlensauren Baryt gemengt ungelöst bleibt, und anderseits mit der erzeugten Sulfocarbolsäure nach

$$\frac{(C^{12}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{H}\dddot{S}}{\dot{B}a\ddot{C}}\Big\} = \Big\{\frac{CO^2}{(C^{12}H^{10}O+\dddot{S})+\dot{B}a\dddot{S}+\dot{H}O}$$

den sulfocarbolsauren Baryt hervor, welcher von dem Verdünnungswasser aufgelöst wird. Man digerirt nun noch eine Zeitlang in gelinder Wärme unter Umrühren oder Umschütteln, filtrirt, wäscht mit Wasser nach und verdunstet das Filtrat auf einem Wasserbade entweder zum regelmässigen Krystallisiren, wobei man das Salz in glänzenden rhombischen Krystallen erhält, welche der Formel $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Ba}\ddot{S}+3HO$ entsprechen und deren Atomgewicht = 3359,03 ist, oder ohne Unterbrechung bis zur Trockne, um so das wasserfreie Salz herzusellen, welches als weisses schweres Pulver zurückbleibt und der Formel $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Ba}\ddot{S}$ mit 3021,59 Atomgewicht entspricht. Dieses wasserfreie Salz, welches sich schon in 2 Theilen Wasser und auch leicht in Alkohol löst, stellt man nach Hager zum Vorräthighalten in grösserer Menge her und verwahrt dasselbe gut verschlossen, um daraus jederzeit eine beliebige Menge von den eigentlich officinellen sulfocarbolsauren Salzen bereiten zu können, von denen das mit *Natron* schon S. 298 dieses Berichts besprochen worden ist, und die mit *Zinkoxyd* und *Kupferoxyd* weiter unten in den Artikeln „Zincum" und „Cuprum" vorkommen werden. Für die Bereitung derselben ist aber auch der krystallisirte sulfocarbolsaure Baryt gleichwohl anwendbar.

Diese officinellen sulfocarbolsauren Salze wird man aber auch wohl einfacher direct auf die Weise erzielen können, dass man das im Vorhergehenden erwähnte Gemisch von allemal 100 Theilen reiner Carbolsäure mit 120 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure nach 2- bis 3tägigem ruhigen Stehen etwas verdünnt, nun mit der Base, deren Salz man zu bereiten beabsichtigt und welche auch an Kohlensäure gebunden seyn kann, unter Beihülfe von gelinder Wärme völlig sättigt, die neben dem sulfocarbolsauren Salzen entstandenen schwefelsauren Salze durch starken Alkohol vollständig ausfällt und abfiltrirt, und dann anfangs zur Wiedergewinnung destillirend und darauf wie gewöhnlich zum Krystallisiren verdunstet. Wegen der leichten Löslichkeit der sulfocarbolsauren Salze wird man auch wohl den grösseren Theil der fremden Salze durch angemessenes Verdunsten vorab auskrystallisiren lassen und erst dann den Rest derselben durch Alkohol ausfällen können, um dadurch viel Alkohol zu sparen, der sonst vielleicht diese Bereitungsweise zu theuer machen würde.

Calcium. Calcium.

Jodetum. calcicum. Die bisherige Bereitungsweise des *Jodcalciums* für medicinische Zwecke durch Behandeln von Kalkmilch mit Jod liefert, wie Eberbach (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser, I, 364) ganz richtig bemerkt, ein Gemisch von Jodcalcium und jodsaurem Kalk, was dem Namen nicht entspreche und wahrscheinlich auch nicht verstanden werden soll. Für die Bereitung des reinen Jodcalciums = CaJ gibt er daher die folgende Methode an:

Man behandelt in bekannter Weise allemal 3 Theile Eisenfeile mit 30 Theilen Wasser und 10 Theilen Jod, zuletzt digerirend, bis

man eine farblose Lösung von Eisenjodür vor sich hat, entfernt die überschüssige Eisenfeile, setzt nun noch $3^1/_3$ Theil Jod hinzu und wenn sich dasselbe aufgelöst hat, so viel Kalkmilch reichlich zu, dass sich beim Erhitzen alles Eisen als schwarzes Eisenoxyduloxyd abscheiden kann, filtrirt nun und verdunstet das Filtrat unter Ausschluss der Luft zum Krystallisiren oder zur Trockne.

Das reine Jodcalcium krystallisirt in Nadeln, welche an der Luft leicht Wasser und Kohlensäure anziehen und sich dadurch zersetzen, so dass es zweckmässig ist, die Lösung zur Trockne zu verdunsten und die dabei erhaltene weisse pulverige Masse luftdicht verschlossen aufzubewahren. Das Präparat löst sich leicht in Wasser und Alkohol, und verwandelt sich beim Glühen an der Luft unter Abgabe des Jods in Kalk. Die gewöhnliche Form, in welcher dasselbe ordinirt wird, den

Syrupus Jodeti calcici, bereitet Eberbach gleich direct und zwar nach folgender Vorschrift:

Man übergiesst $7^1/_2$ Drachmen Eisendraht mit 4 Unzen Wasser, setzt allmälig 3 Unzen Jod hinzu und digerirt schliesslich, bis die Flüssigkeit farblos oder bei grösseren Mengen blass grünlich geworden ist. Dann wird filtrirt, in dem Filtrat noch 1 Unze Jod aufgelöst, die Lösung heiss mit Kalkmilch bis zur völligen Ausscheidung des Eisens behandelt, filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser nachgewaschen, so dass das ganze Filtrat 20 Unzen beträgt. Darin löst man nun 28 Unzen Zucker und verdünnt endlich mit Syrupus simplex, bis das gesammte Präparat *gemessen* 40 Unzen beträgt. Der Syrup ist farblos, klar, reagirt neutral, und muss in kleineren, ganz angefüllten und luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Calcaria saccharata. Der *Zuckerkalk* wird von Dr. Schönn (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 90) empfohlen, wo man sonst Kalkwasser zu ordiniren pflegt, weil dieses einen widrigen Geschmack habe und namentlich von Kindern ungern getrunken würde. Man soll zu diesem Endzweck eine Lösung von Rohrzucker in Wasser mit Kalkmich digeriren, die Flüssigkeit abfiltriren, aus dem Filtrat mit Alkohol *neutralen* Zuckerkalk ausfällen und diesen sammeln. Derselbe soll in kaltem Wasser und in Syrupus simplex leichtlöslich seyn und sich angenehm einnehmen lassen. Verlangt man ein Kalk-reicheres Präparat, so soll man die Lösung des Rohrzuckers mit überschüssigem gelöschten Kalk digeriren und aus dem Filtrat dann mittelst Alkohol *zweifach-basischen* Zuckerkalk ausfällen und diesen in Syrupus simplex auflösen.

Ein Weiteres über die Zusammensetzung des Zuckerkalks ist in den Jahresberichten für 1859 S. 99 und für 1869 S. 253 mitgetheilt worden.

Hager bemerkt dazu, dass die Fabrik von Schering in Berlin einen Zuckerkalk in Gestalt von kleinen durchsichtigen und glänzenden Lamellen liefere, von denen 1 Theil mit 100 Theilen Syrupus simplex einen

Syrupus Calcariae mit genau dem Gehalt an Kalk darbiete, wie diesen Trousseau darin fordere.

Magnesium. Magnesium.

Magnesia ricinolica wird nach Waltl (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XIX, 426) in der Schweiz unter dem Namen

Ricinsaure Magnesia häufig als Abführungsmittel verordnet, und dürfte sich die Anwendung desselben leicht weiter verbreiten, da es sich bequem dispensiren und leicht einnehmen lässt. Er theilt daher die folgende Vorschrift zur Bereitung mit:

Man bereitet aus 25 Theilen Soda mit Kalk in bekannter Art eine ätzende Natronlauge, versetzt diese mit 32 Theilen Ricinusöl, kocht bis zur völligen Verseifung, fügt dann eine Lösung von 24 Theilen Bittersalz und 6 Theilen Kochsalz in 120 Theilen Wasser hinzu, wäscht die sich dabei abscheidende Magnesiaseife aus und trocknet sie. Das in der Schweiz hergestellte Präparat bildet dünne, oblatenartige, schneeweisse und mattglänzende Blätter, welche etwas brennend schmecken.

Da das Ricinusöl fast nur die eigenthümliche und flüssige Ricinölsäure enthält, so kann das Präparat im Wesentlichen auch nur eine Verbindung dieser Säure mit Magnesia seyn, welche daher nicht ricinsaure, sondern richtiger ricinölsaure Magnesia genannt werden muss. — Die purgirende Wirkung scheint ihr wohl nur als Seife zuzukommen (vgl. S. 209 f. dieses Berichts).

Aluminium. Aluminium.

Alumen crudum. Bekanntlich haben neuere Pharmacopoeen gestattet, den käuflichen *Alaun* anzuwenden, ob er Kalialaun oder Ammoniakalaun oder ein Gemisch von beiden ist. Van Pelt (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXVI, 289) hat nun aus allen Droguerie-Handlungen von Anvers nur Ammoniakalaun beziehen können, und ist er der Meinung, dass ein solcher Alaun wohl zu technischen Zwecken verwandt werden könne, aber nicht als Heilmittel, indem er bei seinen Versuchen darüber fand, dass er sich, wenn man ihn bis zu einer Temperatur von +115° erhitzt, zersetzt und Thonerde darin frei wird, sich in Folge dessen dann nur noch unvollständig in Wasser löst und nicht die ätzenden Wirkungen ausübt, welche von

Alumen ustum verlangt werden. Allerdings wird wahrer Kalialaun nur noch in kleinen Quantitäten bereitet und er ist daher nicht immer allerwärts zu haben, weshalb auch die Frage schon mehrfach (Jahresb. für 1866 S. 203 und für 1869 S. 256) ventilirt worden, ob man den Ammoniakalaun dafür substituiren dürfe oder nicht, und ist diese Frage dann bald mit ja, bald mit nein und bald zweifelnd beantwortet worden. Aber so viel scheint man doch wohl annehmen zu können, dass der Ammoniakalaun, wenn

er auch als inneres Heilmittel völlig gleichbedeutend seyn sollte, für den gebrannten Alaun als unzulässig erklärt werden müsse. Auch liegt in der Forderung von Kalialaun gar nichts Unbilliges mehr, seitdem hier und da Fabrikanten (z. B. bei Bonn) neben den grösseren für Ammoniakalaun auch kleine Alaunwerke errichtet haben, welche ausschliesslich Kalialaun für Apotheken etc. produciren.

Auch Vrijdag-Zijnen (N. Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland 1870 p. 279) hat sich überzeugt, dass man im Handel gewöhnlich nur Ammoniakalaun antrifft, und räth er daher, den echten römischen Alaun in Apotheken aufzunehmen, worin er nie Ammoniak gefunden hätte, indem seiner Ansicht nach der Ammoniakalaun in Apotheken nicht verwandt werden dürfe, namentlich nicht zu Alumen ustum, weil er beim Erhitzen das Ammoniak und mit demselben nur einen Theil der damit verbundenen Schwefelsäure abgebe und der Rückstand saure schwefelsaure Thonerde werden müsse. Der hierüber vorliegende Widerspruch zwischen Vrijdag-Zijnen und Van Pelt findet in den oben citirten Jahresberichten seine Aufklärung.

Ferrum. Eisen.

Ferrum pulveratum. In Folge einer Mittheilung von nicht genannter Seite soll dieses Präparat jetzt häufig mit Blei verunreinigt vorkommen, und gibt daher Hager (Pharmaceutische Centralhalle XI, 106) eine Prüfung dazu an, welche darin besteht, dass man das Eisenpulver in verdünnter Salzsäure, zuletzt mit einem Zusatz von Salpetersäure auflöst, die Lösung auf $^1/_4$ ihres Volums verdunstet, dann mit Ammoniak nahezu sättigt, essigsaures Natron zufügt, 4 bis 5 Minuten lang kocht, das gefällte Eisenoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Kalibichromat versetzt, wodurch nun gelbes chromsaures Bleioxyd niederfällt.

In Folge des Tadels seiner Eisenfeile wegen eines Gehalts an Kupfer und des darüber von Oben erhaltenen Befehls, dieselbe durch reine und kupferfreie Eisenfeile zu ersetzen, ventilirt Mirus (Pharmac. Zeitung No. 92 Nov. 1870) die Frage, ob der Apotheker auch wohl im Stande sey, einer solchen Verfügung zu entsprechen? Er hat sich daher bemüht, von allen Seiten her aus den renommirtesten Bezugsquellen eine reine Eisenfeile zu beziehen, und er hat auch nicht eine einzige Probe erhalten können, deren Auflösung in Säure durch Schwefelwasserstoff ganz unverändert blieb und nicht wenigstens eine braune Färbung damit hervorbrachte, während einige der Proben nach dem Auflösen in Säure durch Schwefelwasserstoff schwarz wurden und selbst schwarzes Schwefelmetall absetzten. Diese Färbung und Schwärzung kann natürlich nicht bloss von Kupfer, sondern auch, wie Hager im Vorhergehenden nachweist, von Blei oder von Kupfer und von Blei zugleich herrühren, und würde das eine wie das andere nach der erwähnten Anforderung gleich tadelnswerth erscheinen. Will man dann

erfahren, ob Blei oder Kupfer vorhanden, so löst man *entweder* eine hinreichende Menge des Eisenpulvers in Salzsäure, behandelt mit Schwefelwasserstoff, sammelt, wäscht und löst das gefällte Schwefelmetall in etwas Salpetersäure und verdünnt mit Wasser: von Blei erhält man weisses abgeschiedenes schwefelsaures Bleioxyd, und von Kupfer eine blaue Lösung etc., oder man löst etwa 4 Grammen des Eisenpulvers in Salzsäure, oxydirt mit Salpetersäure und verfährt nach Hager's Angabe weiter auf Blei, und nach Mirus auf Kupfer in der Art, dass man die erzeugte Chloridlösung mit Ammoniakliquor im Ueberschuss fällt, filtrirt, das Filtrat etwas ansäuert und mit Kaliumeisencyanür versetzt, welches dann Kupfer durch rothe Färbung oder Fällung ausweist.

Da nun alle Lieferanten auf Reclamationen erklärten, dass sie ein völlig kupferfreies Eisenpulver weder kennten noch zu beschaffen wüssten, so ist Mirus der Ansicht, dass Visitatoren und Befehlshaber nicht berechtigt seyen, ein Eisenpulver zu verwerfen, wovon 4 Grammen eine Lösung in Salzsäure liefern, die durch Schwefelwasserstoff nur wenig gefärbt werde, und dasselbe erst dann zu tadeln, wenn dadurch eine starke Färbung oder gar Fällung eintrete.

Ferrum oxydo-oxydulatum officinale. An dem officinellen schwarzen, bekanntlich wasserfreien und porösen Eisenoxyoxydul hat Schober (Buchn. N. Repert. XIX, 345) eine Eigenschaft entdeckt, worin es der Knochenkohle ähnlich auftritt, nämlich die, dass es zahlreiche Salze aus ihren Lösungen anscheinend unverändert auf sich niederschlägt. Schober löste z. B. salpetersaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Kupferoxyd und salpetersaures Nickeloxyd von jedem derselben 0,05 Grammen zusammen in 25 Cub.-Centim. Wasser auf, schüttelte die gemeinschaftliche Lösung mit 10 Grammen Eisenoxyduloxyd 5 Minuten lang und filtrirte. Das Filtrat war nun farblos, reagirte völlig neutral und gab mit Reagentien keine Reaction auf die Metalle der genannten Salze mehr. Dasselbe Resultat wurde auch mit den schwefelsauren Salzen von Kupferoxyd, Zinkoxyd und Eisenoxydul so wie mit Zinnchlorid erhalten. Aus Thonerde- und Chromalaun nahm das Eisenoxyduloxyd die schwefelsaure Thonerde und das schwefelsaure Chromoxydul weg, während beide ihr schwefelsaures Kali in der Lösung zurückliessen. Ebenso nahm das Eisenoxyduloxyd aus einer Lösung von Brechweinstein weinsaures Antimonoxyd weg und liess weinsaures Kali in der Lösung zurück. Auf eine Lösung von Quecksilberchlorid hatte das Eisenoxyduloxyd keine Wirkung, gleichwie auch nicht auf die Salze der Alkalien und der Magnesia, und Salze von Baryt, Strontian und Kalk wurden dadurch aus ihren Lösungen nur sehr schwer weggenommen. Alle aufgenommenen Salze konnten durch Waschen mit kaltem und heissem Wasser nicht aus dem Eisenoxyduloxyd ausgezogen werden.

Es sieht demnach allerdings aus, wie wenn das Eisenoxyduloxyd keinen chemischen Einfluss auf die Salze ausübt, welche es

aus Lösungen niederzuschlagen vermag, sondern sich dabei ebenso wie Kohle verhält, und so nimmt auch Schober das Verhalten. Man könnte nun zwar noch vermuthen, dass sich die absorbirten Salze in unlösliche basische verwandelten und die dabei austretende Säure mit Eisenoxyd oder Eisenoxydul ein ebenfalls unlösliches basisches Salz erzeuge, allein Schober ist der Ansicht, dass, wenn man dieses auch bei dem schwefelsauren Eisenoxydul annehmen wolle, die übrigen Salze diese Ansicht doch nicht wahrscheinlich machten.

Geglühtes *rothes Eisenoxyd* zeigte bei einigen Versuchen dieser Art eine ähnliche Wirkung, jedenfalls aber doch nur in einem viel geringeren Grade.

Ferrum carbonicum saccharatum. Von diesem Präparat hat Nicholson (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 251) eine Reihe von 24 Proben des englischen Handels auf den Gehalt an Eisen untersucht und denselben zu seiner Bewunderung höchst verschieden gefunden.

Nach seinen Versuchen sollte der Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul in dem richtigen Präparat 45,5 Procent betragen, aber keine einzige Probe von den 24 untersuchten wies so viel Eisen aus, dass es auf kohlensaures Eisenoxydul berechnet dem richtigen Präparat entsprach; die geringste Menge, welche er darin fand und berechnete, betrug nur 22,61 und die höchste 41,9 Procent kohlensaures Eisenoxydul, der Gehalt der übrigen fiel zwischen diese beiden Grenzen. Die Ursachen dieser Differenzen sind leicht zu errathen, und referire ich diese Angabe nur, damit jeder Pharmaceut, welcher dieses Präparat kauft, dasselbe vor der Annahme erst gehörig untersuche, am einfachsten wohl durch Glühen, bis man nur noch Eisenoxyd vor sich hat, von dem dann 100 Theile 145 Theile kohlensaurem Eisenoxydul entsprechen.

Ferrum oxydo-oxydulatum hydraticum. Bekanntlich hat Wöhler (Annal. d. Pharmacie XXII, 57) schon 1837 ein sehr magnetisches *Eisenoxydoxydulhydrat* = $\dot{Fe}\dddot{\overline{Fe}}+\dot{H}$ auf nassem Wege so darzustellen gelehrt, dass man einerseits 2 Gewichtstheile reines schwefelsaures Eisenoxydul in 10 bis 12 Theilen Wasser auflöst, geeignete Mengen von Schwefelsäure und Salpetersäure zufügt, um dasselbe in bekannter Weise möglichst ohne überschüssig bleibende Salpetersäure vollständig in schwefelsaures Eisenoxyd zu verwandeln, anderseits 1 Theil schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser löst und diese Lösung zu der ersteren setzt, die Mischung, welche nun schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd enthält, zum Sieden erhitzt, noch heiss mit Ammoniakliquor im Ueberschuss ausfällt, noch einige Minuten lang erhitzt, den Niederschlag abfiltrirt, auswäscht und trocknet. Man erhält dabei ein zartes, bräunlich schwarzes und luftbeständiges Pulver, welches der obigen Formel entsprechen, sich in Salzsäure leicht und mit gelber Farbe lösen und aus der erhitzten Lösung durch Ammoniak un-

verändert wieder gefällt werden, beim Erhitzen das Wasseratom verlieren, aber beim Erhitzen an der Luft zu Eisenoxyd verglimmen sollte, und welches Wöhler wegen der constanten Zusammensetzung und leichten Assimilation anstatt des nach gewöhnlichen Vorschriften dargestellten harten, ausser Eisenoxydoxydul auch metallisches Eisen, Kohle etc. enthaltenden, schwerer verdaulichen

Aethiops martialis medicinisch anzuwenden empfahl, wozu dasselbe, wenn man es für nöthig halten sollte, auch durch Erhitzen unter Abschluss der Luft von dem Wasseratom befreit werden könne.

Lefort (Journ. de Ph. et de Ch. 4 Sér. X, 81) hat nun gefunden, dass das nach Wöhler's Vorschrift bereitete Präparat das Eisenoxyd und Eisenoxydul doch nicht genau zu gleichen Atomen, sondern das erstere in relativ grösserer Menge enthält, und er leitet dieses davon her, dass von dem Eisenoxydul bei dem Auswaschen ein grösserer oder geringerer Theil durch den Sauerstoff der Luft in Oxyd übergehe. Er hat ferner gefunden, dass dieses Präparat mit Salzsäure wohl eine gelbe Lösung bildet, dadurch aber gespalten wird, so dass dieselbe beim Verdunsten nur Eisenchlorür und Eisenchlorid getrennt nach einander auskrystallisiren lässt, und dasselbe soll auch beim Auflösen in Schwefelsäure stattfinden.

Ein Eisenoxydoxydulhydrat, welches genau der Formel $\dot{F}e\overline{\dddot{F}}e + \dot{H}$ entspricht, und welches, wenigstens mit einigen Säuren, ohne Spaltung eigenthümliche und bisher unbekannte Salze bilden kann, wird dagegen, wie Lefort ermittelt hat, erhalten, wenn man 4 Theile schwefelsaures Eisenoxydul mit 1 Theil Salpetersäure und 1 Theil Wasser erhitzt, bis sich eine klare braunrothe Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd erzeugt hat, derselben nach dem Erkalten eine Auflösung von 2 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul in möglichst kaltem Wasser zufügt, und diese kalte Mischung, welche nun Eisenoxyd und Eisenoxydul genau zu gleichen Atomen enthält, in eine erhitzte Lösung von Kalihydrat oder Natronhydrat so eingiesst, dass das Alkali zuletzt noch reichlich im Ueberschuss bleibt, den Niederschlag abfiltrirt, mit luftfreiem Wasser auswäscht und über gebranntem Kalk oder Schwefelsäure trocknet.

Auf diese Weise erhält man das Präparat fast ganz schwarz und so dicht, dass es sich leicht auswaschen lässt und dass sich dabei kein Eisenoxyd aus Eisenoxydul erzeugt, auch nicht, wenn man es in der angeführten Art trocknet, wohl aber, jedoch nur sehr wenig, wenn man an der Luft langsam trocknen wollte. Nach dem richtigen Trocknen ist es luftbeständig, fast eben so magnetisch, wie der natürliche Magneteisenstein, verhält sich aber beim Erhitzen sowohl unter Luftabschluss als auch beim Zutritt der Luft eben so, wie das Wöhler'sche Präparat.

Dieses schwarze Oxyd erzeugt, wie schon erwähnt, mit Säuren ohne Spaltung eigenthümliche Salze, wiewohl die Bereitung derselben verschiedene Schwierigkeiten darbietet, weil dabei leicht eine Spaltung zu Oxydulsalz und Oxydsalz eintritt, nicht allein,

wenn man eine Lösung der löslichen über +60° erwärmt, sondern mehr oder weniger auch, wenn das direct aus dem Präparat mit Säure (z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure und Blausäure, welche überhaupt nur sehr langsam darauf einwirken) zu erzeugende Salz ein unlösliches ist, oder wenn man ein solches unlösliches Salz durch doppelte Zersetzung eines richtigen löslichen darstellen will. Vollkommen gelang daher Lefort nur erst die Darstellung der eigenthümlichen Salze mit Salzsäure und mit Schwefelsäure. Das mit der Salzsäure erhaltene

Eisenchlorürchlorid war nach der Formel $\left.\begin{matrix}Fe\\ Fe\end{matrix}\right\}Cl^4+18HO$ zusammengesetzt. Das schwarze Eisenoxyd, welches entsprechend daher auch durch die Formel $\left.\begin{matrix}Fe\\ Fe\end{matrix}\right\}O^4$ ausgedrückt werden kann, löst sich leicht und ungespalten in concentrirter Salzsäure auf, wenn man es unter Abkühlung in dieselbe einträgt; die entstehende nahezu gesättigte Lösung ist schön citronengelb und setzt, wenn man sie in einem Exsiccator über gebranntem Kalk oder Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz verdunsten lässt, das neue Salz in gelben, undurchsichtigen, hirsekorn- bis klein erbsengrossen, warzigen Krystallen ab oder sie hinterlässt dasselbe in Gestalt einer gelben undurchsichtigen Masse. In beiden Formen zieht das Salz sehr begierig Feuchtigkeit an, verändert sich aber durch den Sauerstoff der Luft sonst nicht merklich. Es schmilzt bei +45°, verliert bei +50° Wasser und exhalirt bei +90° Salzsäure unter Aufnahme von Sauerstoff. Wird eine Lösung desselben in Wasser heiss verdunstet, so spaltet es sich in Eisenchlorür, was zuerst allein anschiesst, und in Eisenchlorid. — Das entsprechende

Schwefelsaure Eisenoxydoxydul $=\left.\begin{matrix}Fe\\ Fe\end{matrix}\right\}O^4+4\bar{S}+15HO$ bildet sich leicht, wenn man das noch breiförmige schwarze Oxyd in einem abgekühlt erhaltenen Mörser mit verdünnter Schwefelsäure innig zusammenreibt, die Mischung, wenn die Säure nahezu gesättigt ist, in einem Ballon unter öfterem Durchschütteln mehrere Tage lang stehen lässt, von dem dann erzeugten weissen Salz die Flüssigkeit durch Asbest abtropfen lässt, das Salz in der möglichst geringsten Menge kaltem Wasser löst und die Lösung im Exsiccator über gebranntem Kalk oder Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei es daraus anschiesst.

Dieses Salz bildet weisse warzige Krusten, die sich in trockner Luft nicht verändern, aber aus der Luft sehr rasch Wasser anziehen, bei +75° Wasser verlieren, in höherer Temperatur nicht schmelzen, aber in schwefelsaures Eisenoxydul und in schwefelsaures Eisenoxyd gespalten werden.

Lässt man das frisch gefällte und ausgewaschene schwarze Eisenoxydhydrat noch feucht mit starker Blausäure zusammengerieben unter Abschluss der Luft stehen, so verwandelt sich die schwarze Mischung allmälig in eine grüne, und nimmt Lefort an, dass es sich dann damit in das *grüne Eisencyanürcyanid* $=FeCy+FeCy^3+3HO$

verwandelt habe, welches Pelouze (Annalen der Pharmacie XXIX: 36) zuerst als ein weiteres Verwandlungsproduct von Kaliumeisencyanid beobachtete, wenn man dieses Salz aus Kaliumeisencyanür durch Chlor bereitet, und welches bekanntlich die reine Auskrystallisirung des rothen Kaliumeisencyanids so sehr erschwert.

Hierdurch und durch einige andere vorläufige Proben hält sich Lefort überzeugt, dass das schwarze Eisenoxydoxydulhydrat ohne Spaltung mit noch vielen anderen organischen und unorganischen Säuren (Jodwasserstoffsäure, Essigsäure, Weinsäure, Oxalsäure etc.) eigenthümliche Salze zu bilden fähig sey.

Ferrum oxydatum dialysatum. Bei einer zweijährigen häufigen Beschäftigung mit der Bereitung der bekannten Lösung des dialysirten Eisenoxyds $= \mathrm{FeCl^3 + 12\ddot{F}e\dot{H}^3}$ (Jahresb. für 1868 S. 232) hat Berlandt (Archiv der Pharmacie CXCIV, 9) verschiedene Erfahrungen gemacht und mitgetheilt.

Zunächst bemerkt er, dass ihm bei der Operation gewöhnlich Ferrum oxydatum hydricum geblieben sey (wie es scheint wohl gleich zu Anfang bei der Verwandlung der Lösung von $\mathrm{FeCl^3}$ mit Eisenoxydhydrat in eine Lösung von $\mathrm{FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3}$), und dass er immer auf Schwierigkeiten gestossen sey, wenn er dasselbe bei einer folgenden Operation mit angewandt habe, indem es sich nicht ganz hätte lösen wollen und ein mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattetes Präparat ergeben habe.

Er gibt ferner an, dass er mit *frisch* gefälltem Eisenoxydhydrat einen schwarzrothen und glänzenden Liquor bekommen habe, dass derselbe mit altem Eisenoxydhydrat dagegen opalisirend ausgefallen sey und später etwas Bodensatz abgesetzt hätte. Die Ursache davon sucht er in dem Einflusse des Lichts, wie er bei dem Ferrum oxydatum hydricum in Aqua längst bekannt sey.

Endlich so ist es bekannt, dass das Dialysiren eine Zeit von 14 bis 18 Tagen in Anspruch nimmt, ehe von allemal 13 Atomen $\mathrm{FeCl^3 + \ddot{F}e\dot{H}^3}$ bekanntlich 12 $\mathrm{FeCl^3}$ durch das Septum gegangen sind, und der rückständige Liquor eine Lösung von $\mathrm{FeCl^3 + 12\ddot{F}e\dot{H}^3}$ ist, und ist es daher sehr angenehm, dass Berlandt ein Verfahren ermittelt hat, nach welchem die Dialysirung schon in 8 Tagen vollendet werden kann:

Man bringt nämlich die nach dem „Jahresberichte für 1868 S. 234“ sorgfältig hergestellte Eisenoxydchloridlösung in eine gut ausgewaschene Schweinsblase, so dass dieselbe damit nur bis zur Hälfte gefällt ist, bindet nun in die Mündung ein etwa 10 M.M. weites Glasrohr, welches offen gelassen wird, und hängt die Blase in einem Exarysator (Jahresb. für 1868 S. 233) bekanntlich so auf, dass das destillirte Wasser in diesem und die Eisenoxychloridlösung in der Blase einen möglichst gleich hohen Stand haben und behalten, und lässt ruhig stehen, bis der Liquor in der Blase seine bekannte Beschaffenheit erhalten hat.

Ferrum nitricum. Unter dem Namen *salpetersaures Eisen* existirt schon lange eine für das Färben der Seide und Baumwolle bestimmte und fabrikmässig hergestellte, dicke, ölige und schwarzbraune Flüssigkeit im Handel, welche nach dem Verdünnen mit Wasser allmälig basisches Eisenoxydsalz absetzt. Lenssen (Zeitschrift für analyt. Chemie VIII, 323) hat nur drei Proben davon analysirt und darin gefunden:

	1	2	3
Eisenoxyd .	18,8	20,10	18,04
Eisenoxydul	0,4	—	—
Schwefelsäure	23,3	19,74	21,69
Salzsäure .	0,9	3,96	1,68
Salpetersäure	—	2,18	1,12
Wasser . .	56,6	54,02	57,47
	100	100	100

Das technische Präparat erscheint daher als eine unreine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche durch Oxydiren von Eisenvitriol mit Salpetersäure und Verdunsten hergestellt wird, und nehme ich hier die Resultate nur auf, um damit zu zeigen, dass man davon in der Meinung, es sey wirklich salpetersaures Eisenoxyd, keine pharmaceutische und medicinische Anwendung machen kann.

Ferrum jodicum oxydatum. Das *basische jodsaure Eisenoxyd* $= \ddot{\bar{F}}e\ddot{\ddot{J}}^{2} + 8HO$ scheint nach den Erfahrungen von Cameron etc. (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIII, 20) unter den Arzneimitteln einen Ruf bekommen zu sollen. Wie schon lange bekannt, wird es einfach erhalten, wenn man die Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd mit der Lösung von jodsaurem Natron versetzt, den Niederschlag auswäscht und trocknet.

Der Niederschlag tritt gelbroth auf, wird aber beim Trocknen mehr gelb. Er ist fast geruch- und geschmacklos, luftbeständig und nur wenig in Wasser löslich. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn ohne Farbe auf, aber Salzsäure entwickelt damit Chlor etc. Scheint sich bei 100° noch nicht zu verändern. Er enthält 16,5 Proc. Eisen und 52,24 Proc. Jod.

Kann, wie angegeben wird, mit diesem Präparat das bekanntlich so leicht veränderliche Eisenjodür ersetzt werden, so würde dadurch der pharmaceutischen Praxis ein grosser Gefallen geschehen.

Dieses Präparat wird auch schon von Schering (Archiv der Pharmac. CXCIV, 161) fabrikmässig bereitet.

Extractum Ferri pomatum. In dem Jahresberichte für 1850 S. 89, für 1854 S. 105 und für 1855 S. 98 habe ich die Resultate der Prüfungen dieses Extracts von Frickhinger, Rebling und Thümmel mitgetheilt, welche ausweisen, wie verschieden dasselbe, namentlich im Eisengehalt erhalten wird je nach der ungleichen Beschaffenheit der dazu angewandten Materialien und je nach der so vielfach verschiedenen Behandlungsweise.

Buttin (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 279) führt nun die ungleichen Vorschriften aus 26 Pharmacopoeen vor, und schliesst daran den Wunsch, dass, wenn man dieses Präparat auch in einigen neueren Pharmacopoeen fallen lasse, es doch aus der projectirten neuen „Pharmacopoea helvetica" nicht weggelassen werden möge, dass man dann aber auch für die Bereitung eine zeitgemässe rationelle Vorschrift in dieselbe einführen möge, und er empfiehlt daher eine solche von ihm ermittelte, welche jedoch gerade im Wesentlichen nicht mehr neu ist, sondern sich von dem nach Bodemann im Jahresberichte für 1864 S. 158 mitgetheilten Verfahren nur dadurch unterscheidet, dass man eine Lösung von Eisenvitriol nicht, wie Bodemann, mit kohlensaurem Natron, sondern mit Ammoniakliquor ausfällen soll, in Folge dessen der Unterschied nur darin bestehen würde, dass sich bei dem Auswaschen eine viel grössere Menge von Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt.

Nach Buttin soll man nämlich *einerseits* eine beliebige Menge saurer Aepfel zerquetschen, den Saft auspressen, dann sedimentiren lassen und filtriren, und *anderseits* eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Ammoniakliquor ausfällen, das gefällte Eisenoxydul auswaschen, mit demselben noch feucht den Aepfelsaft auf einem Wasserbade vollständig sättigen, einen Ueberschuss abfiltriren und das Filtrat zur Extractconsistenz verdunsten. Die Sättigung des Safts erfolgt leicht und rasch, und auf 100 Theile Saft wird man ungefähr 1 Theil des ausgewaschenen und abgetropften Eisenoxyduls nöthig haben, dessen Menge jedoch nicht ganz genau festgestellt werden kann, da die Aepfel bekanntlich nicht gleich viel Aepfelsäure enthalten.

Das so bereitete Extract ist schwarzbraun gefärbt, schmeckt sehr adstringirend, löst sich leicht und völlig in Wasser, und liefert beim Verbrennen und Einäschern etwa 19 Procent Asche, wovon 15,3 Proc. Eisenoxyd = 10,7 metallisches Eisen sind. — Die Vorschrift scheint also alle Beachtung zu verdienen.

Buttin versuchte auch Eisenoxyd anstatt Eisenoxydul anzuwenden, fand aber, dass sich dasselbe dazu in vielen Beziehungen schlecht eignet. — Die

Tinctura Ferri pomati soll nach Buttin aus 1 Theil des nach dieser Vorschrift bereiteten Extracts mit 9 Theilen Aqua Cinnamomi vinosa bereitet werden.

Rehsteiner (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1890 S. 332) erklärt den Vorschlag von Buttin, sowohl den Gehalt an metallischen Eisen in den Extract auf 10 und den in der Tinctur davon auf 1 Proc. zu normiren, als auch eine zeitgemässe Vorschrift zur Bereitung des Extracts von besagtem Eisengehalt und sonst guter Beschaffenheit gesetzlich festzustellen, für höchst wünschenswerth, zumal nach seinen Erfahrungen das käufliche Extract, nach alter Sitte aus Aepfelbrei oder Aepfelsaft und Eisenfeile oder Eisendraht bereitet, nicht allein einen von 4 bis zu 10,2 Procent variirenden Gehalt an Eisen besitzen, sondern auch ungeachtet eines

hohen Eisengehalts doch herzlich schlecht beschaffen seyn kann, schon kalt und noch mehr beim Erwärmen stark nach Essigsäure und Milchsäure riecht, welche Säuren sich bei dem langen Stehen der Masse durch Gährung des Zuckers in den Aepfeln erzeugten, und auch wohl Bernsteinsäure als Gährungsproduct der Aepfelsäure enthält (nicht auch Buttersäure als weiteres Gährungsproduct von der Milchsäure?).

Inzwischen findet Rehsteiner die Bereitung des Extracts nach Buttin mit Eisenoxydul nicht zweckmässig, indem er vor einigen Jahren das Extract, wahrscheinlich nach Bodemann's Angaben, aus Aepfelsaft mit frich gefälltem kohlensauren Eisenoxydul bereitet hatte und anfangs allerdings von dem schönen Extract sehr erfreut und befriedigt wurde, bis er damit die Tinctur herstellte und bei dieser die unangenehme Erfahrung machte, dass ihre Farbe zu hell war und sie beim Stehen fortwährend sedimentirte (offenbar davon abhängig, dass sich bei der Bereitung nicht alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelte und diese Oxydation sich nun in der Tinctur unter Absetzung von basischem Salz weiter fortsetzte; bei Anwendung von reinem Eisenoxydul nach Buttin dürfte diese Oxydation sich aber wohl etwas weiter erstrecken). Diese unangenehmen Eigenschaften beobachtete Rehsteiner dagegen nicht, wenn er den Aepfelsaft mit Eisenoxydhydrat behandelte, auch fand er dasselbe darin sehr leicht löslich, wenn er es dazu frisch gefällt und nach dem Auswaschen gleich als Brei dazu anwandte (wie man diesen Brei sehr activ als Gegengift gegen Arsenik herstellt, ist im Jahresberichte für 1849 S. 111 etc. angeführt worden, und darauf gründet Rehsteiner nun folgende Bereitungsweise des Extracts:

Zunächst bestimmt man in dem frisch gepressten, aufgekochten und filtrirten Apfelsaft den Gehalt an Säure titrirend mit Ammoniakliquor, und es müssen so saure Aepfel für den Saft verwendet werden, dass 100 Cub.-Centimeter davon wenigstens 5 bis 6 Cub.-Centimeter Ammoniakliquor von 0,96 specif. Gewicht zur völligen Neutralität bedürfen. Nach der so für eine kleinere Menge des Safts gefundenen Menge des Ammoniakliquors berechnet man nun, wie viel davon für die ganze Menge des Safts erforderlich seyn würde, wägt diese Quantität ab, berechnet nun, wie viel sie von einer justirten und neutralen Eisenchloridlösung gerade auszufällen vermag, wägt davon ein wenig weniger ab (damit bei der Fällung zur Vermeidung von basischem Salz ein kleiner Ueberschuss von Ammoniak verbleibt), verdünnt sie mit Wasser und giesst sie unter Umrühren in die abgewogene Menge von Ammoniak. Es ist klar, dass hierbei nahezu so viel Eisenoxyd als Hydrat erhalten wird, wie dem Ammoniak äquivalent ist und daher die Säure in dem Saft fast völlig zu sättigen vermag. Man wäscht dasselbe mit kaltem Wasser gut aus, bringt es als Brei in den Saft und erwärmt gelinde; es löst sich rasch auf und durch Verdunsten wird das Extract fertig gemacht.

Das so hergestellte Extract hat ein schönes Ansehen, schmeckt milde und rein, löst sich leicht in Wasser und ist sowohl für sich

als auch in der daraus bereiteten Tinctur haltbar. — Den etwas höheren Preis darf man nach Rehsteiner als kein Hinderniss für die gesetzliche Einführung desselben ansehen.

Ohne Weiteres dürfte das nach obiger Vorschrift bereitete Extract im Eisengehalt doch wohl nicht immer ganz constant ausfallen, und in dieser Beziehung bemerkt Rehsteiner nur, dass, wenn man nicht gerade den höchsten, sondern einen bestimmten niedrigeren Eisengehalt erzielen wolle, es zweckmässig sey, die Menge des zu fällenden Eisenchlorids nicht von der Sättigungscapacität der Aepfel, sondern von der probeweise auszumittelnden Extractausbeute abzuleiten.

Manganum. Mangan.

Manganum oxydatum nativum. Bekanntlich existiren 4 Methoden, um den *Braunstein* auf seinen Gehalt an Superoxyd zu prüfen, nämlich 1) die von Fresenius & Will, welche eine Berechnung des Superoxyds nach der Menge von Kohlensäure fordert, welche der Braunstein aus Oxalsäure hervorbringen kann; 2) die sogenannte Eisenprobe, nach welcher der Braunstein mit einer Lösung von Eisenchlorür bis zu seinem völligen Verschwinden gekocht und das Superoxyd nach der erzeugten Menge von Eisenchlorid berechnet wird; 3) die Behandlung des Braunsteins mit Salzsäure bis zur völligen Lösung und Auffangen des Chlors in Kalkmilch, um dann das Chlor in dem erzeugten Chlorkalk zu bestimmen und danach das Superoxyd zu berechnen, und 4) die Methode von Bunsen, nach welcher man ebenfalls Chlorgas aus Salzsäure mit dem Braunstein entwickelt, das Chlorgas aber in eine Lösung von Jodkalium leitet, um dann mit unterschwefligsaurem Natron das daraus freigemachte Jod zu erfahren und hiernach das Superoxyd zu berechnen.

Nun waren an der Methode von Fresenius & Will von Teschemacher & Smith (Zeitschrift für analyt Chemie VIII, 509) verschiedene Ausstellungen gemacht worden, welche ein genaues Resultat derselben in Zweifel stellten, in Folge dessen man hier und da die Eisenprobe dafür in Gebrauch gezogen hatte. Dadurch veranlasst haben nun Sherer & Rumph (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 46) alle erwähnten 4 Braunsteinproben einer viele Male wiederholten genauen Prüfung unterworfen und hat es sich dabei herausgestellt, dass nur die Methoden von Fresenius & Will und von Bunsen bei Wiederholungen genügend übereinstimmende Resultate geben, d. h. mit Differenzen von nur 0,04 und von 0,03 Procent, während die Differenzen bei der Chlorkalkprobe bis zu 5,24 und bei der Eisenprobe bis zu 1,15 Procent steigen können. Die Probe von Fresenius & Will gibt immer einen etwas grösseren Gehalt an Superoxyd wie die von Bunsen: wenn man nach der ersteren z. B. 63,5 Procent Superoxyd bekommt, so weist die von Bunsen nur 62,74 Procent davon aus.

Nach diesen Resultaten erscheint die Methode von Fresenius & Will als die einfachste und beste, wiewohl die Methode von Bunsen einen übereinstimmenden Ausdruck für Braunstein und Chlorkalk gleichzeitig gewährt.

Manganerze. Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCIII, 101) hat einige derselben analysirt, nämlich ein *Manganbraun* von Ohrdruff in Thüringen, ein *Manganbraun* (Umbra) von Gotha aus den Gruben von Herzog & Scheibe und ein sogenanntes *Wad* von Elgersburg, um auf die Resultate ein ihm von dem Grossh. Ministerium zu Weimar abverlangtes Gutachten gründen zu können, ob damit die sogenannte, bekanntlich wegen Ermässigung der Preise üblich gewordene Denaturirung des von den Salinen zur Viehfütterung abzugebenden Kochsalzes ohne Nachtheil für das Vieh geschehen könne, und er hat gefunden

1. in dem *Manganbraun* von Ohrdruff:

Wasser (und Sauerstoff) bei Dunkelrothgluht entweichend	9,75
Kohlensäure	1,00
Lösliche Kieselsäure	2,96
Thonerde, phosphorsäurehaltig	1,20
Eisenoxyd	15,55
Mangansuperoxyd	14,93
Manganoxydul	5,02
Kupferoxyd	3,55
Kobaltoxydul	0,70
Arseniksäure	0,42
Antimon	Spur
Baryt (in Salzsäure löslich)	1,54
Kalkerde	4,03
Talkerde	0,49
Thon (röthlich weissen) und Quarzsand	38,59
Verlust (etwas Schwefelsäure einschliessend)	0,27
	100

2. in dem *Manganbraun* von Gotha:

Wasser und Kohlensäure, nach Abrechnung des damit beim Glühen weggehenden Sauerstoffs	23,18
Eisenoxyd	43,00
Mangansuperoxxd	16,80
Baryt (in Salzsäure löslich)	3,17
Thonerde	1,93
Antimon, Kupfer und Kobalt	Spuren
Chlor (wohl als NaCl vorhanden)	Spuren
Arseniksäure	0,12
Kalkerde	0,39
Talkerde	0,11
Rothen Thon	7,40
Quarzsand und Porphyrstückchen	3,90
	100

3. in dem *Wad* von Elgersburg

Wasser, durch schwaches Glühen ausgetrieben	2,50
Kieselerde (lösliche)	5,15
Thonerde, phosphorsäurehaltig	0,60
Eisenoxyd	0,50
Manganoxydul	50,38
Mangansuperoxyd	28,92
Arseniksäure	0,93
Antimon, Kupfer und Kobalt	Spuren
Baryt (löslich)	0,49
Kalkerde	0,83
Röthlichen Thon	6,15
Porphyrstückchen und Quarzsand	3,55
	100

Aus diesen 3 Analysen hebt nun Ludwig als giftig anzusehende Bestandtheile besonders hervor für

	1	2	3	
Arseniksäure	0,42	0,12	0,93	Proc.
Kupferoxyd	3,55	Spur	Spur	
Kobaltoxydul	0,70	Spur	Spur	
Antimon . .	Spur	Spur	Spur	
Baryt . . .	1,54	3,00	0,49	„

und er folgert aus deren Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, dass sie auch durch den sauren Magensaft ausgezogen werden müssten, und dass also, zumal auch Mangansalze bekanntlich eine nicht unbedenkliche Wirkung auf den Organismus ausübten, eine Denaturirung des Kochsalzes mit allen 3 Manganerzen nicht gerechtfertigt werden könne.

Daneben macht Ludwig aufmerksam, dass sich das Arsenik, gleichwie in diesen 3 Manganerzen, auch in dem officinellen

Manganum oxydatum nativum vorfinden könne, und dass man sich also erst von dessen Abwesenheit überzeugen müsse, ehe man den käuflichen Braunstein zur Entwickelung von Chlor bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verwende.

Unter der Leitung von Ludwig (Archiv d. Pharmacie CXCIII, 195) sind nachher auch noch zwei andere Manganerze analysirt worden und zwar mit besonderer Berücksichtigung giftiger Bestandtheile, nämlich

1) ein *Braunstein* von Giessen, worin sein Schüler Stapff die folgenden Körper fand:

Mangansuperoxyd	94,32
Eisenoxyd	1,98
Thonerde	0,66
Kalkerde	1,97
Baryterde	0,43
Talkerde	0,065
Cobaltoxydul	Spuren
Wasser und Verlust	0,575
	100

Dieses Mineral war also ein sehr guter und wenig giftig zu bezeichnender Braunstein. Und

2) einen Manganspath von Dietz in Nassau, worin sein Assistent Höhn folgende Körper fand:

Kohlensaures Manganoxydul	89,74
Kohlensaures Eisenoxydul .	5,80
Kohlensaure Kalkerde . .	2,41
Kohlensaure Magnesia . .	0,83
Kohlensaures Cobaltoxydul	1,22
	100

Manganum carbonicum. Die unter verschiedenen Umständen aus schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür durch ein- und zweifach-kohlensaure Alkalien entstehenden Niederschläge sind von Prior (Zeitschrift für analyt. Chemie VIII, 428) genauer auf ihre Zusammensetzung untersucht worden.

Fällt man die Lösung des Mangansalzes kalt mit kohlensaurem Ammoniak und wird der erzeugte Niederschlag nach kaltem Auswaschen trocken gepresst, so erhält man nach Prior's Analyse ein weisses *neutrales kohlensaures Manganoxydul* = $\dot{Mn}\ddot{C}+HO$.

Wird der Niederschlag aber nicht trocken gepresst, sondern auch nur über Schwefelsäure getrocknet, so verliert er die Hälfte von seinem lose gebundenen Wasseratom.

Nach der Formel $\dot{Mn}\ddot{C}+HO$ zusammengesetzt betrachtet Prior auch den weissen und fein krystallinischen Niederschlag, welcher sich in einer mit doppelt kohlensauren Natron versetzten Mangansalzlösung langsam und unter allmäliger Entwickelung von Kohlensäure absetzt, aber er hat ihn nicht analysirt.

Der weisse Niederschlag, welcher einfach-kohlensaures Natron oder Kali in einer Mangansalzlösung hervorbringt, ist nach Prior's Versuchen ebenfalls neutrales kohlensaures Manganoxydul = $\dot{Mn}\ddot{C}+HO$ und bleibt es auch, wenn man bei seinem Sammeln, Waschen und Trocknen die Luft und Wärme ausschliesst; geschieht dies nicht, so verwandelt sich mehr oder weniger kohlensaures Manganoxydul unter Abgabe von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Manganoxydoxydulhydrat, welches beigemischt bleibt und das Präparat gelb bis grau färbt. In beiden Fällen ist es nach Prior gleichgültig, ob bei dem Vermischen das Mangansalz oder das kohlensaure Natron überschüssig hinzugekommen war, wonach sich also die Ansicht von Laming (Jahresb. für 1852 S. 116) nicht bestätigt, nach welcher überschüssiges kohlensaures Natron die alleinige Ursache der Färbung seyn sollte, indem es sich auf Kosten von etwas $\dot{Mn}\ddot{C}$ in Bicarbonat verwandeln sollte, worauf das freigemachte Manganoxydul den Sauerstoff aufnehme.

Für den Arzneigebrauch dürfte daher wohl nur das mit kohlensaurem Ammoniak gefällte weisse Salz verlangt werden müssen (Jahresb. für 1849 S. 117).

Kali hypermanganicum. Ueber den Werth des *übermangansauren Kali's* als Desinfectionsmittel hat Schering (Archiv der Pharm. CXCIV, 164) einige beachtenswerthe Verhältnisse besprochen.

Zunächst behandelt er die Frage, warum dieses Salz zu Desinfectionen von Abtritten und Senkgruben in Miskredit gekommen sey, und liegt die Ursache davon vor allem in der Eigenschaft desselben, dass es nur momentan, aber nicht nachhaltig wirkt. Eine Mischung dieses Salzes mit schwefelsaurem Eisenoxyd ist wohl kräftiger und nachhaltiger wirkend befunden, ihrer leichten Zersetzung wegen auch wieder verlassen worden, und von der Einführung einer neuerdings vorgeschlagenen Mischung des übermangansauren Kali's mit Zinkvitriol, Gyps und Magnesia räth Schering ab, weil dadurch die Verwendung der Excremente als Düngmittel illusorisch werde.

Dagegen erklärt Schering die Anwendung des übermangansauren Kali's überall am richtigen Orte, wo es darauf ankommt, kleinere Mengen von ansteckenden Auswurfsstoffen unschädlich zu machen, namentlich also zur Desinfection von Stechbecken, Nachtgeschirren und Eiterbecken, und für diesen Zweck reicht eine Lösung des rohen übermangansauren Kali's aus, aber er warnt vor der Benutzung eines sehr empfohlenen übermangansauren Natrons in Krystallen, weil ein solches Salz technisch gar nicht existire und das, was dafür ausgegeben worden sey, nur ein stark mit Natronsalzen verunreinigtes übermangansaures Kali gewesen wäre.

Zum Desinficiren von Wunden verlangt Schering endlich jedenfalls ein reines übermangansaures Kali, welches kein freies Alkali enthält, weil es dadurch sehr nachtheilig ätzend wirke. Für dieses reine Salz ist gegenwärtig der Preis schon so niedrig, dass dessentwegen der Anwendung für alle chirurgischen Zwecke nichts mehr entgegensteht.

Zincum. Zink.

Zincum sulphurosum = $\dot{Z}n\ddot{S}+3HO$. Dieses von englischen Aerzten in medicinische Anwendung gezogene *schwefligsaure Zinkoxyd* wird nach Tichborne (Pharm. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 351) am zweckmässigsten bereitet, wenn man 6 Theile krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd und 5,25 Theile krystallisirtes schwefligsaures Natron in heissem Wasser löst und beide Lösungen mit einander vermischt; nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}\dot{Z}n\ddot{S}+7HO\\ \dot{N}a\ddot{S}+6HO\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\dot{N}a\ddot{S}+10HO\\ \dot{Z}n\ddot{S}+3HO\end{array}\right.$$

erzeugt sich dann schwefelsaures Natron, was beim Erkalten aufgelöst bleibt, und schwefligsaures Zinkoxyd, welches dabei in Krystallen anschiesst, die man, wenn sie sich nicht weiter vermehren, sammelt und verschlossen aufbewahrt.

Das neue Salz bildet farblose und durchsichtige nadelförmige Prismen, oder, wenn die Krystallisation durch Rühren gestört wird,

ein weisses Krystallpulver, und ist, einmal ausgeschieden, sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser ausserordentlich schwer auflöslich. Um das Salz völlig rein zu erhalten, ist es zweckmässig, dasselbe durch Umrühren als Krystallpulver sich ausscheiden zu lassen, dann auf einem Filtrum zu sammeln, nach dem Abtropfen so lange mit Wasser zu waschen, bis dasselbe mit Chlorbarium nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt, und nun bei +100° zu trocknen, wobei es 1 Atom Wasser verliert und daher nun der Formel $\dot{Z}n\ddot{S}+2\dot{H}O$ entspricht.

Das trockne Salz ist völlig luftbeständig, aber in Wasser aufgelöst verwandelt es sich allmälig in schwefelsaures Zinkoxyd. Wie schwer es sich auch in Wasser löst, so leicht löst es sich darin, wenn dasselbe freie schweflige Säure enthält. Es löst Jod ohne Färbung auf, ohne dabei eine saure Reaction anzunehmen. Für den Arzneigebrauch darf Chlorbarium darin keine Schwefelsäure ausweisen.

Zincum sulfocarbolicum. Für die Bereitung dieses schon im vorigen Jahresberichte S. 377 erwähnten neuen Desinficiens hat Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 2) die beiden folgenden Vorschriften ermittelt und mitgetheilt:

Man löst den sulfocarbolsauren Baryt, dessen Bereitung im Vorhergehenden S. 300 angegeben worden ist, in seiner 3- bis 4fachen Menge Wasser und versetzt die Lösung gerade bis zu völliger wechselseitiger Umsetzung mit einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in der 3fachen Menge Wasser, nach

$$\frac{(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{B}a\ddot{S}}{\dot{Z}n\ddot{S}} = \frac{(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Z}n\ddot{S}}{\dot{B}a\ddot{S}}$$

hat sich dann unter Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt eine Lösung von dem *sulfocarbolsauren Zinkoxyd* gebildet, von der man nach einigem gelinden Digeriren den ersteren abfiltrirt, um sie dann in bekannter Art durch Verdunsten regelmässig zu krystallisiren oder durch weiteres gelindes Verdunsten und schliessliches Nachtrocknen an einem warmen Orte zu wasserfreiem Salz zu bringen, welches letztere Hager als die geeignetste Form zum Arzneigebrauch betrachtet wissen will. 100 Theile des wasserfreien sulfocarbolsauren Baryts bedürfen für obige völlige Umsetzung 60 (genau berechnet aber nur 59,4) von dem schwefelsauren Zinkoxyd $=\dot{Z}n\ddot{S}+7\dot{H}$, und 100 Theile des krystallisirten Barytsalzes von diesem Zinksalze nur 53,43 Theile; diese Mengen von beiden Salzen kann man ohne Weiteres auf einander wirken lassen, inzwischen werden sie wohl selten so zutreffen, dass nicht eine geringe Menge Barytsalz ungefällt bleibt oder ein wenig Zinkoxydsalz zu viel hinzukommt, und muss daher diese Differenz mit kleinen Mengen der Lösungen von beiden Salzen gegenseitig geprüft und eventuell gegenseitig äquilibrirt werden, ehe man filtrirt und verdunstet. Diese Umsetzung kann, wie leicht einzusehen, auch mit der direct erhaltenen Lösung des sulfocarbolsauren Baryts, ohne dieselbe erst

noch krystallisirt oder zur Trockne gebracht zu haben, mit schwefelsauren Zinkoxyd geschehen, indem man die dazu nöthige Menge des letzteren Salzes nach der Quantität der von Vorn herein verwandten Carbolsäure berechnet, hinzufügt und dann wie vorhin prüft und äquilibrirt. — Stand keine ganz reine Carbolsäure zu Gebote, so muss das erzielte Salz so oft wiederholt aufgelöst, die Lösung filtrirt und wieder verdunstet werden, bis es dabei ganz farblos zurückbleibt.

Das zweite Verfahren ist kürzer, verlangt aber eine völlig weisse Carbolsäure, und besteht darin, dass man allemal 100 Theile derselben mit 120 Schwefelsäure = $\dot{H}\ddot{S}$ vermischt, die Mischung nach 2- bis 3tägigem Stehen mit Wasser verdünnt, nun mit reinem (namentlich völlig eisenfreiem) Zinkoxyd sättigt, zuletzt unter Beihülfe von Wärme mit einem Ueberschuss davon, dann filtrirt, stark verdunstet und so lange mit 90procentigem Alkohol versetzt, bis das neben dem sulfocarbolsauren Zinkoxyd entstandene schwefelsaure Zinkoxyd dadurch völlig ausgeschieden ist, worauf man die davon abfiltrirte Flüssigkeit in derselben Art, wie vorhin, zum Krystallisiren oder zur Trockne verdunstet.

Das *trockne* Salz ist nach Hager ein völlig weisses, in 2 Theilen Wasser und in 5 Theilen eines 90procentigem Alkohols lösliches Salzpulver, zusammengesetzt nach der Formel $(C^{12}H^{10}O+SO^3)+\dot{Z}n\ddot{S}$, während das *krystallisirte* Salz farblose und glänzende Blättchen bildet, die der Formel $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Z}n\ddot{S}+7HO$ entsprechen. Nach einer Berechnung würde ein nach der letzten Formel zusammengesetztes Salz 15,08 Procent Zinkoxyd und 23,44 Proc. Krystallwasser einschliessen, und Schacht (Archiv der Pharmac. CXCIII, 28) erhielt nach Hager's Vorschrift auch ein in kleinen, farb- und geruchlosen Krystallen angeschossenes Salz, worin er bei der Analyse 24,48 Proc. Wasser und bei 3 Bestimmungen 14,24, 14,81 und 14,34 Proc. Zinkoxyd fand, in Folge dessen dieses Salz wohl noch eine etwa 1/2 Atom entsprechende Menge von hygroscopischem Wasser enthalten haben dürfte, nach dessen Abzug es nämlich mit der von Hager aufgestellten Formel sehr gut übereinstimmen würde.

Nun aber characterisirt Schering ein ohne Angabe des Verfahrens in seiner Werkstätte fabricirtes sulfocarbolsaures Zinkoxyd in farblosen, durchsichtigen und geruchlosen rhombischen Säulen, und er stellt dafür (nach eignen Analysen?) die nicht allgemein verständliche Formel $(C^6H^4OH,SO^3)^2Zn+aq.$ auf, welche nach unserer gewöhnlichen Schreibweise $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{H}\ddot{S}+HO$ lauten würde, allein Schacht hat aus der chemischen Fabrik von Schering ein sulfocarbolsaures Zinkoxyd in grossen, farblosen und geruchlosen Krystallen erhalten und darin bei der Analyse neben 24,38 Procent Wasser 14,31 bis 14,39 Proc. Zinkoxyd gefunden; nehmen wir nun an, dass das in Schering's Formel aufgenommene „aq." nicht 1 Atom, sondern, wie wahrscheinlich, nur eine noch zu bestimmende Menge von Wasser ausdrücken soll, und dass

das zur Analyse angewandte Salz noch nahezu ½ Atom hygroscopisches Wasser eingeschlossen enthielt, so entspricht Schering's Salz ebenfalls der Formel $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Z}n\ddot{S}+7HO$, indem der darin gefundene Gehalt an Zinkoxyd und an Wasser zwischen einem Salz mit 7 und einem Salz mit 8 Atomen Wasser nahezu in der Mitte steht.

Schering gibt von seinem Salz ausser der erwähnten äusseren Beschaffenheit noch Folgendes an: es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, und die Lösungen darin färben sich durch Eisenchlorid, wie es für die Carbolsäure bekanntlich höchst characteristisch ist, intensiv violett. Die Lösung in Wasser scheidet durch kohlensaures Alkali kohlensaures Zinkoxyd ab, färbt sich beim Erhitzen mit Salpetersäure gelb und setzt darauf beim Erkalten gelbe Krystalle von Pikrinsalpetersäure ab.

Schacht (am angef. O. S. 28 und 29) hat auch noch Proben des sulfocarbolsauren Zinkoxyds aus 2 anderen Quellen auf den Gehalt an Zinkoxyd und Wasser geprüft:

Die *eine* aus der Königl. Schlossapotheke in Berlin war ein röthlich weisses, körniges und stark nach Carbolsäure riechendes Pulver, welches einen Gehalt von 5,38 Proc. Wasser und 15,9 bis 16,5 Proc. Zinkoxyd auswies. Diese Probe war also nicht rein und entweder durch Verwitterung oder durch zu scharfes Trocknen von einem grossen Theil des Krystallwassers befreit.

Die *andere* Probe vom Apotheker Marggraff in Berlin bestand aus kleinen, weissen, geruchlosen und etwas verwitterten Krystallen, welche einen Gehalt an 19,13 bis 19,42 Proc. Zinkoxyd ergaben. Diese Probe war also, wie es scheint, nach Hager's Methode dargestellt und wohl rein, aber nahezu wasserfreies $(C^{12}H^{10}O+\ddot{S})+\dot{Z}n\ddot{S}$, welches nach theoretischer Berechnung 19,7 Proc. Zinkoxyd einschliesst.

Das sulfocarbolsaure Zinkoxyd scheint demnach leicht das Krystallwasser abzugeben, und dürfte es daher wohl am zweckmässigsten ganz wasserfrei für den Arzneigebrauch festgestellt und dann gegen Anziehen von etwas Wasser durch luftdichten Verschluss geschützt werden müssen, um es immer constant zu haben.

Berliner Aerzte verordnen dieses Salz zu *Mundwasser* als Lösung von 12 Centigrammen in 30 Grammen Wasser, und zu *Injectionen* als Lösung von 1 Gramm in 100 Grammen Wasser mit etwas Opiumtinctur.

Cuprum. Kupfer.

Cuprum phosphoricum. Bei seinen Versuchen über die Verbindungen des Kupferoxyds mit Phosphorsäure bei ihrer Erzeugung aus schwefelsaurem Kupferoxyd mit phosphorsaurem Natron hatte Rammelsberg (Poggend. Ann. LXVIII, 383) gefunden, dass die Zusammensetzung der durch doppelte Zersetzung gebildeten Niederschläge eine ungleiche sei, je nach der Menge, die man von dem phosphorsaurem Natron zu dem schwefelsauren Kupferoxyd setzt,

und je nach dem man umgekehrt die Lösung des letzteren zu der des ersteren fügt. Im ersteren Falle sollte nämlich der Niederschlag anfangs $= \dot{C}u^3\dddot{\bar{P}} + 3HO$, nach weiterer Fällung aber $= \dot{C}u^8\dddot{\bar{P}}^3 + 7HO$ und in dem letzteren Falle $= \dot{C}u^5\dddot{\bar{P}}^3 + 3HO$ seyn. Diese letztere Formel erschien nun Weineck (Ann. der Chem. u. Pharmac. CLVI, 57) nicht wahrscheinlich, und er hat daher das betreffende Präparat sorgfältig in derselben Art wie Rammelsberg hergestellt, dass er nämlich die Lösung von 3 Atomen schwefelsaurem Kupferoxyd in die Lösung von 2 Atomen phosphorsaurem Natron tröpfelte und den Niederschlag dann analysirte, wobei er darin Natron als einen von Rammelsberg ganz übersehenen wesentlichen Bestandtheil fand, überhaupt:

Phosphorsäure	38,32	Proc.
Kupferoxyd	46,45	„
Natron . .	8,84	„
Wasser . . .	6,75	„

Nach diesem Mittelresultat von 7 Bestimmungen würden 4 Atome Phosphorsäure auf 9 Atome Kupferoxyd und 2 Atome Natron (mithin auf 11 Atome der beiden Basen) kommen, ein Verhältniss, in Folge dessen Weineck den Niederschlag für ein Gemenge von 2 oder 3 Verbindungen hält und keine Zusammensetzungsformel dafür berechnet.

Sollte also ein phosphorsaures Kupferoxyd einmal als Arzneimittel gefordert werden, so würde auf diese verschiedenen Verbindungen eine besondere Rücksicht genommen werden müssen.

Cuprum sulfocarbolicum. Ueber dieses neue Desinfectionsmittel gibt Schacht (Archiv der Pharmacie CXCIII, 30) an, dass er es in Berlin zuerst dargestellt und in guten Krystallen erhalten habe, so wie auch, dass sich dasselbe wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser und seiner antiseptischen Wirkungen besser zu Einspritzungen eigne wie schwefelsaures Kupferoxyd. Er fand darin 15,68 Proc. Kupferoxyd und berechnet hiernach für das neue Salz die Formel $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\Cu\end{matrix}\right\} SO^4 + 5H^2O$, nach unserer gewöhnlichen Schreibweise $= (C^{12}H^{10}O + \ddot{S}) + \dot{C}u\dddot{S} + 10HO$.

Schering (Archiv der Pharmacie CXCIII, 27) erzielt und verkauft dieses Salz in schönen, dem Kupfervitriol ähnlich gefärbten Krystallen, wofür er die Formel $(C^6H^4OH,SO^3)^2Cu + 10H^2O$ aufstellt, welche ebenfalls der nach unserer gewöhnlichen Schreibweise entspricht, aber dem Salz 20 Atome Krystallwasser beilegt, welche grosse Menge gerade nicht wahrscheinlich aussieht.

Weder Schacht noch Schering haben eine Bereitungsweise für dieses Salz angegeben, inzwischen dürfte sich dasselbe wohl in ganz analoger Art wie das sulfocarbolsaure Zinkoxyd (S. 319) herstellen lassen, also *entweder* durch doppelte Zersetzung von sulfocarbolsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd, *oder* durch

directe Sättigung des Gemisches von Sulfocarbolsäure und überschüssiger Schwefelsäure etc.

Im *ersteren* Falle würden 100 Theile wasserfreier sulfocarbolsaurer Baryt 51,62 und 100 Theile krystallisirter nur 46,43 Theile schwefelsaures Kupferoxyd $= Cu\ddot{S}+5HO$ zur geraden Umsetzung erfordern, nach deren vollendeter Wechselwirkung man noch mit kleinen Mengen der Lösungen von beiden Salzen einen etwaigen Ueberschuss an dem einen oder anderen derselben ermittelt und äquilibrirt, ehe man den ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat zum Krystallisiren verdunstet. Und in dem *zweiten* Falle würde das aus 100 Theilen Carbolsäure und 120 Theilen Schwefelsäure ($\dot{H}\ddot{S}$) bereitete und 2 bis 3 Tage ruhig gestandene Gemisch nach Rechnung mit 97,2, der Sicherheit wegen aber mit wenigstens 98 Theilen Kupferoxyd (CuO) gehörig digerirend zu behandeln seyn, um dann nach Abfiltriren des überschüssigen Kupferoxyds die erzeugte Lösung von sulfocarbolsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd theils durch Vorab-Krystallisiren und theils durch Alkohol geschieden werden müssen, ganz so, wie bei dem Zinkoxydsalze angegeben worden ist. — Die Lösung dieses Salzes darf, wie leicht einzusehen, weder durch Schwefelsäure noch durch Chlorbarium getrübt werden.

Nach Schering wird eine Lösung von 12 Centigrammen dieses Salzes in 30 Grammen Wasser von Berliner Aerzten als Mundwasser verordnet.

Plumbum. Blei.

Cerussa alba. Zur Fabrikation von *Bleiweiss* haben Dale & Milner (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft III, 365) ein Patent auf das folgende neue Verfahren genommen:

Bleiglätte oder Bleioxydhydrat oder ein unlösliches basisches Salz von Bleioxyd werden mit ihrer gleichen Aequivalentmenge von doppelt kohlensaurem Natron und Wasser zu einem steifen Teig verarbeitet, dieser Teig auf einer geeigneten Mühle gemahlen und die geeignete Consistenz durch zeitweiliges Zugiessen von Wasser regulirt, bis sich in der Masse richtiges Bleiweiss erzeugt hat. Dann wird die Masse mit Wasser verdünnt, nun völlig ausgewaschen und das Bleiweiss getrocknet, während anderseits die davon geschiedene Lauge, welche nun einfach kohlensaures Natron enthält, mit Kohlensäure behandelt wird, um so zweifach kohlensaures Natron für einen neuen Process zu regeneriren.

Liquor Plumbi subacetici. Wiewohl die Bereitung dieses Liquors keine Schwierigkeiten mehr darbietet, so hält es Jeannel (Journ. de Pharmac. et de Ch. IV Ser. XI, 54) doch für zweckmässig, ein

Plumbum subaceticum crystallisatum unter die officinellen Arzneimittel aufzunehmen, um daraus jederzeit durch Auflösen in Wasser den obigen Liquor ex tempore zu bereiten, weil dasselbe eben

so leicht herstellbar sey als sich bequemer zum Transport in Kriegen, auf Seereisen etc. eigne. Für die Bereitung gibt er folgende Vorschrift:

Man verreibt 6 Theile krystallisirten Bleizucker ($=\dot{P}b\bar{A}+3HO$) mit 2 Theilen reiner Bleiglätte zu einem gleichmässigen feinen Pulver und dieses wiederum mit 1 Theil Wasser, erhitzt das Gemisch in einer Porcellanschale unter gelindem Umrühren mit einem Glasstabe anfangs auf +50°, in welcher Temperatur dasselbe schmilzt, und darauf bis zu +102°, wobei das Liquidum siedet. Nach 2 bis 3 Minuten langem Sieden wird dasselbe durch Papier im Siedebadtrichter filtrirt und erkalten gelassen, wobei das verlangte Salz in schönen seideglänzenden Büscheln von langen Nadeln anschiesst, unter Abscheidung von nur wenig Mutterlauge. Eine Lösung von 1 Theil dieses krystallisirten Salzes in 2 Theilen Wasser hat 1,32 spec. Gewicht und würde mithin den officinellen Liquor repräsentiren, welchen man aber nach bestehenden Vorschriften leicht schwächer oder stärker herstellen kann, da sich das Salz sehr leicht in Wasser auflöst.

Das Zusammenschmelzen ist gewiss leicht auszuführen, aber bei dem Filtriren dürfte man wohl auf besondere Schwierigkeiten stossen.

Ungeachtet die 6 Theile Bleizucker nur 1,77 Theile Bleioxyd erfordern, um in das basische Salz $=\dot{P}b^3\bar{A}^2$ des officinellen Liquors verwändelt zu werden, so scheint das von Jeannel erhaltene Salz wegen der angegebenen äusseren Beschaffenheit doch wohl nur $=\dot{P}b^3\bar{A}^2+2HO$ zu seyn, welches Salz auch von Wöhler schon 1839 durch Schmelzen von Bleizucker eben so einfach wie immer constant dargestellt worden ist, und welches im Jahresberichte für 1866 S. 229 und 1869 S. 276 ebenfalls zur Bereitung ex tempore von Liquor Plumbi subacetici vorräthig zu halten empfohlen worden ist, zu welchem Zweck man dasselbe nicht einmal krystallisirt darzustellen nöthig hätte, indem es dazu völlig hinreichen würde, die poröse Masse $=\dot{P}b^3\bar{A}^2$, welche man durch das dort angegebene Erhitzen des Bleizuckers direct bekommt, aufzubewahren und nach Bedürfniss davon in der geeigneten Menge von Wasser aufzulösen, indem hierauf nur noch ein wenig bei dem Erhitzen erzeugtes kohlensaures Bleioxyd abzufiltriren seyn würde, was gar keine Schwierigkeiten hat.

Stannum. Zinn.

Stannum foliatum. Bekanntlich wird der *Stanniol* zur schützenden Umhüllung etc. sehr zahlreicher Gegenstände und darunter auch verschiedener Nahrungs- und Genussmittel angewandt, und hat man in dem dazu verwandten Stanniol einen verschiedenen Gehalt an Blei gefunden (Jahresb. für 1860 S. 123 und für 1862 S. 137), ohne dass gewisse trockne Gegenstände, wie Chocolade,

Zuckerwaaren etc., dadurch einen Gehalt an dem so gesundheitsschädlichen Blei bekommen hätten. Nun aber hat man auch angefangen, gewisse Käsesorten in Stanniol einzuhüllen, und da der Käse immer feucht und durch Milchsäure sauer ist, der Stanniol auch dicht anliegt und fest anklebt, so schien Vogel (Buchn. N. Repert. XIX, 348) das Verhalten desselben beim Käse ein anderes zu seyn, und hat er sich dann durch Versuche überzeugt, dass hier einmal ein bleihaltiger Stanniol dem Käse das Blei mittheilt.

Das allgemeine Resultat seiner Versuche mit verschiedenen in bleihaltigem Stanniol eingehüllten Käsearten besteht nämlich darin, dass die äusseren Schichten (Rinde) des Käse wirklich bleihaltig werden, dass dieser Bleigehalt aber von 2 bis 3 Linien an nicht weiter ins Innere des Käse vordringt (wie gross der Bleigehalt in der Rinde werden und wie weit er sich ins Innere erstrecken kann, dürfte aber wohl von der Beschaffenheit des Käse selbst und von der Dauer seiner Aufbewahrung abhängig seyn). So fand Vogel bei einer Käsesorte in dem zu ihrer Umhüllung dienenden Stanniol 15,5 Proc. und in der Käserinde 0,56 Proc. Blei, bei einer anderen Käsesorte in der Umhüllung 11,1 und in der Käserinde 0,3 Proc. Blei.

Vogel ist jedoch der Ansicht, dass von diesem Gehalt an Blei keine Nachtheile für die Gesundheit zu besorgen seyen, weil er dafür zu geringe sey und weil man beim Genuss des Käse die äussere Rinde desselben wegzuschälen pflege, dass überhaupt das Einwickeln von Nahrungs- und Genussmitteln in Stanniol, der nur *wenige* Procente Blei enthalte, ohne Bedenken geschehen könne (vergl. S. 243 dieses Berichts).

Als Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 337) seinen im Kriege stehenden Söhnen von verschiedenen Handlungen eingekaufte und mit Stanniol bekleidete Chocolade senden wollte, fand auch er sich veranlasst, den Stanniol und dessen Einfluss auf dieses Genussmittel zu erforschen. Die der Chocolade anliegende Fläche des Stanniols fand er noch völlig metallisch glänzend und der Chocolade selbst nichts davon mitgetheilt, so dass hier also nur noch in Frage kam, ob man den Stanniol vor dem Verzehren völlig entferne, und ob nicht etwa sitzen gebliebene Portionen in Folge eines Gehalts an Blei und Arsenik schädlich werden könnten. Bei einer Analyse des Stanniols an den verschiedenen Chocoladeproben fand Hager 30 bis 50 Proc. Blei und nur bei einer derselben eine Spur Arsenik. Nach seiner Ansicht könnten in Folge dessen so kleine Partieen, wie sie vielleicht Jeder an der Chocolade sitzen lassen würde, wohl nicht gesundheitsstörend, aber auch nicht gesundheitsfördernd seyn.

Die Prüfung des Stanniols auf *Blei* führt Hager in folgender Art aus: Er vermischt 10 C.C. Eisenchloridlösung von 1,48 spec. Gew. mit 20 C.C. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 30 C.C. Wasser, giesst von dieser Mischung etwa 15 C.C. in eine Proberöhre, fügt 0,5 Grammes Stanniol hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, decanthirt dieselbe klar ab, ersetzt

sie durch eine neue Portion von der obigen Eisenchloridmischung, kocht wieder und fährt so fort, bis eine neue Portion der Eisenchloridmischung sich nicht mehr entfärbt. Das zu suchende und quantitativ zu bestimmende Blei findet man dann metallisch auf dem Boden in Gestalt eines grauen schweren Satzes, den man abwäscht der Reihe nach zuerst mit verdünnter Salzsäure, darauf mit Wasser, Alkohol, Aether und zuletzt mit Petroleumäther, um ihn in der Röhre zu trocknen und mit derselben zu wägen, von welchem Gewicht dann das der Röhre abzuziehen ist, um das des metallischen Blei's zu erfahren und zu berechnen. Dieses Verfahren erklärt Hager direct nur für Stanniol zulässig, indem dichte Zinnmassen dazu erst in dünne Feilspäne verwandelt werden müssen. Dasselbe gibt $^1/_2$ Proc. Blei mehr aus als vorhanden, ist aber wegen leichter und rascher Ausführung für den vorliegenden Fall genügend.

Die Prüfung des *Stanniols* auf Arsenik führt Hager auf folgende Weise aus: Er bringt 10 C.C. Salpetersäure von 1,124 in ein Porcellanschälchen, wirft 2,5 Grammen Stanniol oder dünne Schnitzel von festen Zinnmassen hinein, verdunstet nach erfolgter Oxydation zur Trockne, löst den Rückstand in 10 bis 12 C.C. Salzsäure von 1,124 unter gelindem Erwärmen auf, giesst die Lösung in eine Proberöhre, setzt 10 Grammen Zinnchlorür hinzu und nach Lösung desselben tropfenweise noch 5 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt schliesslich bis zum Sieden. Nach etwa $^1/_4$ Stunde verdünnt man mit einer 15,5procentigen Salzsäure, und hat man dann eine klare und farblose Flüssigkeit vor sich, so ist keine Spur von Arsenik vorhanden, bei dessen Gegenwart dieselbe dagegen braunroth erscheint und dann das Arsenik allmälig in Flocken absetzt, die man sammelt, der Reihe nach mit verdünnter Salzsäure, salzsäurehaltigem Weingeist, reinem Weingeist, Chloroform und zuletzt mit Petroleumäther abwäscht, trocknet und wägt. Hager fand darin 10 Procent Zinn, und zur richtigen Bestimmung des Arseniks muss es in concentrirter Salpetersäure aufgelöst, aus der Lösung in bekannter Weise arseniksaure Ammoniak-Talkerde gefällt und nach dieser berechnet werden.

Auf diese Weise fand Hager im Zinn bedeutende Spuren von Arsenik, womit im Marsh'schen Apparate mit Salzsäure nur eine kaum nachweisbare Menge von Arsenikwasserstoffgas erzielt werden konnte, und hat hier also die Bettendorff'sche Arsenikprobe (S. 255 f. dieses Berichts) eine neue glänzende Probe bestanden. (Auch hier, wie bei mehreren anderen Fällen in diesem Bericht, wo Hager die Bettendorff'sche Arsenikprobe anwendet, kann man wieder fragen, ob es nicht einfacher und eben so sicher ist, wenn man das Reagens ganz nach Bettendorff's Vorschrift bereiten würde, um damit direct die Lösung des oxydirten Zinns in Salzsäure zu versetzen. Das Zinnsalz des Handels ist häufig nicht richtig beschaffen; und wozu der Zusatz von Schwefelsäure, welchen Hager machen lässt?

Bismuthum. Wismuth.

Bismuthum metallicum. Bei der Ausführung der im Jahresberichte für 1862 S. 139 mitgetheilten Reinigung des Wismuths von Arsenik durch Zusammenschmelzen mit Zink unter einer Decke von Kohlenpulver und nachheriges Behandeln mit Salzsäure empfiehlt Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 273) grosse Vorsicht, weil sich bei der letzteren Behandlung mit Salzsäure viel Arsenikwasserstoffgas erzeuge und entwickele, durch welches bekanntlich der aus der Geschichte den Chemikern bekannte Gehlen sein Leben verloren habe.

In Folge der einfachen und sicheren Entfernung des Arseniks bei der Bereitung von Wismuthpräparaten von Loos (Jahresb. für 1866 S. 231) dürfte übrigens wohl Niemand mehr veranlasst werden, jenes Verfahren von Rieckher noch in Anwendung zu bringen.

Bismuthum subnitricum. Die nach dem vorigen Jahresberichte S. 194 von Bettendorff zur Entdeckung von Arsenik empfohlene Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure ist von Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 202) auch zur Nachweisung von Arsenik in diesem Wismuthpräparat völlig geeignet befunden und in folgender Art anzuwenden gelehrt worden:

Man übergiesst etwa 0,5 Grammen von diesem Wismuthpräparat in einer Proberöhre mit 1 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure, treibt durch vorsichtiges Erhitzen die dadurch freigemachte Salpetersäure völlig aus, giesst nun 4 bis 5 C.C. reiner Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht hinzu, versetzt nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit mit 1,5 bis 2 Grammen reinem Zinnchlorür und nach dessen Lösung noch mit 2 bis 3 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure. Das farblose und klare Gemisch wird lange Zeit so bleiben, aber bei Gegenwart von Arsenik je nach dessen Menge sich sogleich oder nach kurzer Zeit gelb färben und dann metallisches Arsenik absetzen.

Sollte die Prüfung nicht einfacher und sicherer auf die Weise geschehen, dass man etwa 1/2 Gramm des Wismuthpräparats mit 3 C.C. reiner concentrirter Schwefelsäure auflöst, die Lösung bis zur völligen Austreibung der freigewordenen Salpetersäure erhitzt und nach dem Erkalten mit dem ganz nach Bettendorff's Vorschrift bereiteten Reagens versetzt? Das käufliche krystallisirte Zinnchlorür (Zinnsalz) ist bekanntlich sehr oft nicht richtig beschaffen.

Hydrargyrum. Quecksilber.

Chloretum hydrargyricum. Mit verschiedenen zur Zeit meist noch theoretischen, aber sehr wohl begründet erscheinenden Erörterungen sucht Apotheker J. Müller (Archiv der Pharmac. CXCIV, 9) in einem in der Medicinischen Section der schlesischen Gesell-

schaft für vaterländische Cultur am 1. July 1870 gehaltenen Vortrage einer Verbindung von *Quecksilberchlorid* mit Chlornatrium, die er

Quecksilberchlorid-Chlornatrium nennt, eine sehr wichtige Bedeutung als Heilmittel zu vindiciren. Der Inhalt dieser Abhandlung gehört zwar so ganz in den Bereich der Physiologie und Therapie, aber da Aerzte in Folge derselben wohl Veranlassung haben könnten, ein Quecksilberchlorid-Chlornatrium in Anwendung zu bringen, und da sowohl sie wie auch insbesondere Pharmaceuten dann eine genaue Kenntniss davon haben müssen, so will ich hier wenigstens das Folgende aus der Abhandlung referiren.

Was Müller Quecksilberchlorid-Chlornatrium nennt, ist nicht das lange bekannte und isolirt allein nur (nämlich durch Auflösen von 46¹/₃ Theil Quecksilberchlorid und 10 Theilen Chlornatrium und Krystallisirenlassen) erzielbar gewesene und in Wasser leicht lösliche *Natrium-Quecksilberchlorid* = NaGl+2HgGl+4HO, sondern eine gemeinschaftliche Lösung von Quecksilberchlorid und Chlornatrium in einem solchen Verhältnisse dass, wenn vielleicht auch eine der Formel NaGl+HgGl entsprechende chemische Verbindung existirte, das Chlornatrium doch noch in einem je nach dem zu erreichenden Endzweck mehr oder weniger und selbst sehr grossen Ueberschuss verbleiben würde, und eine bestimmte Vorschrift hat Müller zu seiner Quecksilberchlorid-Chlornatrium-Lösung noch nicht gegeben, wie das Folgende ausweist.

Die Veranlassung zu dieser Arbeit war eine Frage von Dr. Stern: ob es nicht eine Quecksilberverbindung gebe, welche beim Injiciren nicht so reizend auf den Organismus wirke wie das Quecksilberchlorid. Zur Ermittelung dieser Aufgabe richtete Müller sein Augenmerk auf das Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Chlornatrium und glaubt damit auch sogleich das Richtige getroffen zu haben, indem der Dr. Stern, wie er kurz hinzufügt, seine Vermuthung thatsächlich bestätigt habe. Als Müller 1 Aequivalent Chlornatrium (= 20 Theile) und 1 Aequivalent Quecksilberchlorid (= 46¹/₃ Theil) zusammen in Wasser löste, fand er wie auch schon lange bekannt, dass die Lösung nicht mehr sauer reagirte, und als er dann 10 Theile Chlornatrium und 1 Theil Quecksilberchlorid zusammen in Wasser löste, hatte er eine Flüssigkeit vor sich, welche auch Eiweiss nicht mehr fällte, wie solches das Quecksilberchlorid bekanntlich allein thut. In welchem Verhältniss nun die Lösung gemacht worden war, welche Dr. Stern für seinen Endzweck bewährt fand, ist nicht bestimmt angegeben worden.

Es ist jedoch klar, dass wenn, wie man gefunden haben will, auch bei einem Ueberschuss von Chlornatrium nur die Verbindung =NaGl+2HgGl erzeugt werden kann, bei Müller's erster Lösung schon die Hälfte des Chlornatriums frei bleiben, und dass in der zweiten Lösung ein noch sehr viel grösserer Ueberschuss von ungebundenem Chlornatrium vorhanden seyn muss. Wenn endlich eine Lösung mit dem letzteren sehr grossen Ueberschuss an Chlornatrium die Eigenschaft besitzt, eine Lösung von Eiweiss nicht zu

fällen, so folgt daraus wohl nur, dass die Verbindung, welche Quecksilberchlorid aus einer Eiweisslösung niederschlägt, durch vieles freies Chlornatrium in Lösung gebracht werden kann, sey es mechanisch oder durch Erzeugung einer löslichen Tripelverbindung, für welche letztere jedoch die nöthige grosse Menge von Chlornatrium gerade nicht spricht.

Darauf versucht Müller die Wirkungsweise des metallischen Quecksilbers in der grauen Quecksilbersalbe bei der sogenannten Schmierkur syphilitischer Kranken zu erklären. Gleichwie Bärensprung (Jahresb. für 1850 S. 93) dem chemischen Axiom „corpora non agunt, nisi soluta" huldigend, glaubt er die Wirkung des Quecksilbers nur durch Erzeugung einer löslichen Verbindung desselben erklären zu müssen, nicht aber so wie Bärensprung dadurch, dass in der Salbe bereits Quecksilberoxydul enthalten sey, was gelöst werde und wirke, sondern auf die Weise, dass das Quecksilber durch das Chlornatrium des Hautschweisses in das leicht lösliche Natrium-Quecksilberchlorid verwandelt werde und nun dieses die Wirkungen hervorbringe, jedoch nicht in der Art, wie Voit und Overbeck lehren, dass das Doppelsalz im Blute eine Doppelverbindung von Quecksilberoxydalbuminat mit Chlornatrium erzeuge, sondern dass, wenn überhaupt das Natrium-Quecksilberchlorid mit Eiweiss im Organismus eine Verbindung eingehe, diese nur ein „Quecksilberchlorid-Albuminat-Chlornatrium" betreffen könne. (Erzeugt sich aus dem Quecksilber der Quecksilbersalbe bei und nach dem Einreiben in der berührten Art wirklich Natrium-Quecksilberchlorid, so dürfte dessen weitere Verwendung im lebenden Organismus bis zur Heilung der Krankheit, wenn überhaupt möglich, so doch wohl nur höchst schwierig zu verfolgen und chemisch nachzuweisen seyn. Ref.)

Voit und Overbeck stützten ihre Erklärung auf die schon von Mialhe gemachte Erfahrung, dass Quecksilber beim Schütteln mit einer Lösung von Chlornatrium aufgenommen wird, und Müller hat sie bei neuen Versuchen völlig bestätigt gefunden und quantitativ zu vervollständigen gesucht. Er übergoss nämlich reines völlig getödtetes Quecksilber mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium, schüttelte es damit längere Zeit bei +35° und nach dem Abfiltriren fand er dann in dem Filtrat 0,046 Procent Quecksilber, in Folge dessen er dasselbe als eine Lösung von Quecksilberchlorid-Chlornatrium mit vielem überschüssigen Chlornatrium betrachtet, welche wegen des letzteren mit Eiweiss keine Fällung hervorbrachte. Wie sich dabei das Quecksilberchlorid dazu erzeugte und ob daneben, wie möglich, freies Natron entstanden war, hat Müller nicht untersucht.

Dr. Stern wird die Resultate seiner therapeutischen Versuche in einer medicinischen Zeitschrift mittheilen und dabei dann auch wohl das Verhältniss zwischen Quecksilberchlorid und Chlornatrium, so wie auch Wasser genau angeben.

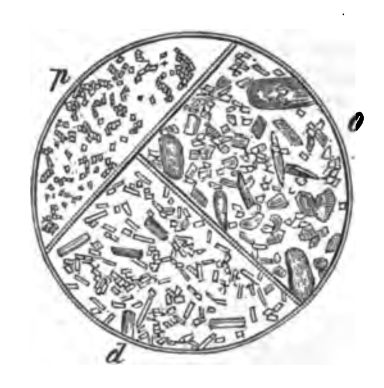
Chloretum hydrargyrosum. Nachdem lange Zeit die Frage nicht mehr ventilirt worden ist, ob man das *Quecksilberchlorür* (Hydrargyrum muriaticum, Mercurius dulcis, Calomel) für den medicinischen Gebrauch beliebig auf andere Weisen (durch Fällung, Condensirung in Wasserdampf, Zersetzung des Quecksilberchlorids durch schweflige oder phosphorige Säure etc.) bereiten könne und dürfe, als wie dieses so viel gebräuchliche und erprobte Präparat (durch Verreiben von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber, Sublimiren und Präpariren) ursprünglich und noch sehr allgemein darzustellen gesetzlich vorgeschrieben wird, hat Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 253) sich einmal wieder darüber ausgesprochen, und zwar dahin gehend, dass man an den nach der ursprünglichen Vorschrift bereiteten Präparate entschieden festhalten müsse, weil ein solches die mildeste Wirkung besitze. Meines Wissens haben Aerzte bis jetzt noch keine so genügende Thatsachen ermittelt, dass man danach die ungleiche Wirkung des auf verschiedene Weise dargestellten Quecksilberchlorürs klar und sicher bezeichnen könnte, aber gerade darum und wegen des Grundsatzes, dass man in der Herstellung einmal approbirter Heilmittel, mögen sie rein chemische oder gemischte seyn, *gar nichts* ändern dürfe, trete ich unbedingt der Entscheidung von Hager bei. Da nun aber in Apotheken leider sehr wenig Präparate noch bereitet, sondern dieselben aus Fabriken bezogen werden und zu diesem namentlich das Quecksilberchlorür gehört, welches der unverantwortliche Fabrikant so bereitet, wie es ihm am einfachsten und billigsten erscheint und in Folge dessen wohl am allerhäufigsten die Varietät herstellt und in die Apotheken einführt, welche man *Calomel à vapeur* (Jahresbericht für 1849 S. 122 und für 1855 S. 104) nennt, so muss der Apotheker auch befähigt seyn und werden, eingekaufte Heilmittel auf ihre richtige Herstellung sicher prüfen und beurtheilen zu können, so also auch bei dem hier in Rede stehenden Präparate. Dasselbe ist, auch nach verschiedenen Methoden dargestellt, chemisch immer derselbe Körper, nämlich Quecksilberchlorür = Hg^2Gl, und können deswegen die durch die Bereitungsweise bedingten Differenzen nur rein physikalische seyn, und als solche kennen wir nur die ungleiche Farbe, ungleiche Lockerheit, ungleiches Verhalten im Lichte (worin alle Varietäten bekanntlich schwarz werden, das aus Quecksilberoxydullösungen durch Salzsäure gefällte rein weisse Quecksilberchlorür aber weiss bleibt), und vor allem und am sichersten die Gestalt und Beschaffenheit der kleinsten Partikelchen, welche daran nach dem Anrühren mit Wasser unter einem Mikroscop beobachtet werden können, wie solches bereits sehr schön von Depaire (Jahresb. für 1854 S. 120) nachgewiesen worden ist, aber nur mit Worten, während Hager jetzt derselben durch das folgende mi-

kroscopische Gesichtsfeld eine klare Auffassung gegeben hat und zwar bei einer 300fachen Vergrösserung. Darin bedeutet

o das durch Verreiben von Quecksilberchlorid und Quecksilber, Sublimiren und Präpariren vorschriftsmässig bereitete und allein nur zulässige Quecksilberchlorür;

p das durch Fällung einer Quecksilberoxydullösung mit Salzsäure dargestellte Quecksilberchlorür, und

d das beim Sublimiren in Wasserdampf condensirte Quecksilberchlorür (Calomel à vapeur).



Es ist schade, dass Hager in dieses Gesichtsfeld nicht auch die Form und Beschaffenheit des Quecksilberchlorürs aufgenommen hat, welches aus Quecksilberchlorid nach Vogel und Wöhler (Jahresb. für 1854 S. 120 und für 1855 S. 103) mit schwefliger Säure und nach Landerer (Jahresb. für 1857 S. 114) durch phosphorige Säure ausgefällt erhalten wird. Vielleicht vervollständigt Hager das Gesichtsfeld damit noch einmal, was sehr wünschenswerth seyn würde.

Unguentum Hydrargyri rubrum. Um diese Salbe so herzustellen, dass sie nicht die bekannte unangenehme Eigenschaft besitzt, beim Aufbewahren ihre schöne rothe Farbe sehr bald in eine graue oder schwärzliche zu verändern, empfiehlt H. Bower (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 302), sie auf folgende Weise herzustellen:

Man schmilzt 16 Theile gelbes Wachs, 56 Theile Schweinefett und 8 Theile Ricinusöl zusammen, lässt erkalten und vereinigt diese Fettmasse mit 10 Theilen präparirtem rothen Quecksilberoxyd.

Die so hergestellte Salbe soll ihre schön rothe Farbe nie verlieren, was wenigstens für den Handverkauf als ein grosser Gewinn erscheint.

Argentum. Silber.

Argentum purum. Zur Reinigung des *Silbers* von Kupfer (eventuell auch von Blei und von Wismuth) erklärt es Dachauer (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 179) für eben so einfach als erfolgreich, wenn man das unreine Silber in einer Mischung von 3 Theilen Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht und 1 Theil Wasser löst, die Lösung durch Verdunsten möglichst von überschüssiger Salpetersäure befreit, dann wieder zweckmässig mit Wasser verdünnt, eine hinreichende Menge von blanken Kupferstreifen hineinstellt und darin verweilen lässt bis etwas von der Flüssigkeit mit Salzsäure nicht mehr auf Silber reagirt, was sehr rasch

erfolgt. Blei und Wismuth werden bekanntlich durch metallisches Kupfer nicht abgeschieden, und ist daher das dadurch in Gestalt einer schmutzig grauen und sehr lockeren Masse ausgefällte Silber rein. Man trennt es nun von der blauen Kupferlösung, digerirt es mit sehr verdünnter Schwefelsäure (10—12 Grammen Säure auf 1 Maass Wasser), wäscht völlig aus und trocknet. Man kann es dann auch in einem Tiegel zu einer soliden Regulus zusammenschmelzen.

Argentum oxydatum. Welche Aufmerksamkeit von Seiten der Pharmaceuten bei der Anfertigung ärztlicher Verordnungen mit *Silberoxyd* zu beobachten ist, zeigt ein neuer im „N. Jahrbuche der Pharmacie XXXIII, 223" mitgetheilter Fall:

Der Dr. Jackson hatte einer Dame 20 Stück aus 18 Gran Silberoxyd und 1 Gran Morphium muriaticum mit der nöthigen Menge von Extract bereiteter Pillen verordnet und dieselben auch versilbern lassen. Die Bereitung und Abgabe verlief noch glücklich, aber die Dame steckte die Schachtel mit denselben in die Tasche und nach etwa 3/4 Stunden riefen sie eine Explosion herbei, in Folge welcher die Kleider in Brand geriethen und der Dame nur eben noch das Leben gerettet werden konnte.

Kaum wird man hier annehmen können, dass das leicht reducirbare Silberoxyd allein Ursache von der Explosion war, und wahrscheinlicher sieht es wohl aus, dass dasselbe Knallsilber enthielt, wie bei einem anderen Falle (Jahresb. für 1849 S. 124), wo das Silberoxyd mit Rosenconserve zu einer Pillenmasse angestossen wurde und schon dabei eine heftige Explosion bewirkte.

Argentum nitricum crystallisatum et *fusum*. Nach seiner vieljährigen practischen Erfahrung erklärt Mierzinsky (Archiv der Pharmac. 2 R. CXCI, 193) das folgende Verfahren bei der Bereitung dieser Silberpräparate in pharmaceutischen Laboratorien für das einfachste und durch Nichts weiter mehr ersetzbare:

Man wählt nie kupferreiche Münzen etc. von Silber, sondern das sogenannte Feinsilber und zur Lösung desselben eine reine Salpetersäure von 1,18 bis 1,20 specif. Gewicht, giesst diese Säure in eine Porcellanschale, welche nur zur Hälfte damit angefüllt wird, bringt allmälig das Silber hinein, befördert die Lösung desselben durch gelindes Erwärmen und setzt während derselben einen Trichter darüber, damit die aufspritzenden Tröpfchen sich darin ansammeln, wieder zurückfliessen und dadurch nicht verloren gehen können. Nach vollendeter Lösung wird die Flüssigkeit ohne vorherige Filtration in derselben Schale auf einem Sandbade bis zur Trockne verdunstet und vorsichtig so bis zum Schmelzen erhitzt, dass sich das vorhandene salpetersaure Kupferoxyd noch nicht zersetzen kann. Man hat zwar empfohlen, das Schmelzen in der Art weiter zu treiben, dass sich alles salpetersaure Kupferoxyd zersetzt und beim Wiederauflösen als Kupferoxyd zurückbleibt, aber Mierzinsky hat gefunden, dass dieser Punkt durch Nichts an der Masse erkennbar und überhaupt nur so durchführ-

bar ist, dass entweder noch Kupfersalz unzersetzt bleibt oder auch schon salpetersaures Silberoxyd mehr oder weniger zersetzt wird und im letzteren Falle beim Auflösen der Masse ausser Kupfer auch Silber zurückbleiben und verloren gehen würde. (Wäre übrigens bei dem Schmelzen auch schon etwas Kupfersalz zersetzt, so würde daraus weder ein Verlust noch Nachtheil resultiren.)

Die dann beim Erkalten erstarrte und nach richtigem Schmelzen schmutzig grünlichweiss aussehende Salzmasse wird in warmem reinen Wasser gelöst, die Lösung nun erst durch Asbest (niemals durch Papier) filtrirt, mit reiner Salpetersäure schwach sauer gemacht, auf dem Sandbade verdunstet, bis die Flüssigkeit beim Aufblasen einen schwachen schaumartigen Anflug bekommt, und zum Krystallisiren an einen staubfreien Ort ruhig gestellt. Die von den nach 12 bis 16 Stunden erzeugten schönen Krystallen abgegossene Mutterlauge wird dann noch so oft wiederholt weiter verdunsten gelassen, als die Krystalle noch völlig farblos und nicht grünlich ausfallen. Jedes Mal werden die Krystalle auf einen Trichter gebracht, darin mit destillirtem Wasser abgespült, dieses Waschwasser der zu verdunstenden Mutterlauge zugefügt und die Krystalle in dem Trichter trocknen gelassen. Schöne und wohl ausgebildete Krystalle erhält man, wie auch schon lange bekannt, nicht aus einer neutralen, sondern nur aus einer mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung.

Will man den ungleich häufiger gebräuchlichen Höllenstein darstellen, so ist es nicht erforderlich, die ursprüngliche Lösung des Silbers abzudunsten, das Salz zu schmelzen und wieder aufzulösen, sondern man filtrirt sie sogleich durch Asbest und sucht direct in der angeführten Weise durch Verdunsten rein weisse Krystalle daraus zu erzielen, um diese zu schmelzen und in Stangen zu formen, bekanntlich mittelst einer zweckmässig erwärmten und mit feinem Pulver von Talcum venetum ausgeriebenen Höllensteinform. Zum Schmelzen verwendet man eine etwa 4 Unzen Wasser fassende Porcellanschale mit Ausguss, und erhitzt das Salz darin weder schwächer noch stärker, als gerade nur bis zum klaren Schmelzen Von den erkalteten und herausgenommenen Stangen werden die etwaigen Fugenansätze abgeschabt und dieses Abschabsel beim nächsten Schmelzen wieder mit verwandt. Hierbei erinnert Mierzinsky an die bekannte Regel, dass diese Stangen (mithin auch das krystallisirte Salz) nie mit organischen Substanzen, namentlich nicht mit Händen, Papier etc., berührt oder in Berührung gebracht werden dürfen, weil sie sich sonst schwärzlich färben.

Auf diese Weise hat Mierzinsky den bei Weitem grössten Theil des salpetersauren Silberoxyds in reinen Krystallen erhalten (durch Vermehrung des Zusatzes von Salpetersäure zum Ansäuren dürfte man aber wohl, wie im vorigen Jahresberichte S. 285 angegeben worden ist, noch viel mehr davon bekommen). Den Rest des Silbers fällt Mierzinsky dann aus der kupferreich gewordenen Mutterlauge in bekannter Art als Chlorsilber aus, und redu-

cirt dasselbe nach völligem Auswaschen auf die Weise, dass er es mit der doppelten Gewichtsmenge einer Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht in einer zweimal grösseren Porcellanschale übergiesst, damit 8 bis 10 Minuten lang sieden lässt, nun unter Umrühren kleine Portionen Glycerin nach einander zusetzt, bis der Niederschlag schwarz und die darüber stehende Flüssigkeit schmutzig hellbraun erscheint, das Sieden nun noch einige Minuten lang fortsetzt, das hierauf völlig reducirte Silber abfiltrirt, gut auswäscht (anfangs mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und nun wieder mit Wasser) und trocknet. Es ist nun ein kupferfreies, grauweisses Pulver, welches bei +200° eine mattweisse Silberfarbe bekommt, und direct zur Bereitung der oben erwähnten Silberpräparate angewandt werden kann, welche mit den vorhin erhaltenen zusammengelegt vollkommen dem Gehalt an Silber in dem verwendeten Feinsilber entsprechen.

Die Anwendung des Glycerins zum Reduciren des Chlorsilbers ist neu und anscheinend zweckmässiger wie die des Honigs oder Traubenzuckers (Jahresb. für 1864 S. 166) zu demselben Zweck, nur muss das Glycerin in kleinen Portionen zugefügt werden, weil es jedesmal eine heftig aufschäumende Reaction hervorruft.

Aurum. Gold.

Aurum. Nach Prat kann man *Gold* in zusammenhängenden Massen erzielen, wenn man allemal 1 Theil Goldchlorid in 10 Theilen Wasser löst, die Lösung in der Kälte mit doppelt kohlensaurem Kali sättigt, nun für jedes Aequivalent Goldchlorid noch 1 Aequivalent pulverförmiges doppelt kohlensaures Kali und nach Lösung desselben 5 Aequivalente gepulverter Oxalsäure zufügt, worauf beim vorsichtigen Erhitzen das Gold sich in der erwähnten Form abscheidet (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin 1870 N. 8).

Chloretum auricum. Das *Goldchlorid* $= AuCl^3$ zersetzt sich bekanntlich etwa bei +200° in Goldchlorür und Chlor, so dass man es nicht sublimiren kann. Nun hat Debray (Compt. rend. LXIX, 984) gezeigt, wie man das Goldchlorid dennoch in ziemlich grossen röthlichen Krystallen sublimirt erhalten kann, wenn man nämlich Blattgold in eine Röhre auf +300° erhitzt und trocknes Chlorgas darauf strömen lässt. Schon weit unter +300° überdeckt sich das Gold bereits mit Goldchlorid, aber erst bei +300° fängt dasselbe an sich zu verflüchtigen und in den kälteren Theilen der Röhre zu langen Nadeln zu verdichten. Der Widerspruch, welcher darin zu liegen scheint, ist leicht erklärbar: wenn das Goldchlorid in einer chlorfreien Atmosphäre bis zu der Temperatur erhitzt wird, dass es anfängt sich zu zersetzen, so spaltet es sich in Goldchlorür und Chlor; diese Spaltung kann aber nicht in einer Temperatur stattfinden, worin das Chlor eine stärkere Tension hat, wie die Zersetzungstension des Goldchlorids bei der Temperatur des Versuchs. Wenn die Dampftension dieser Verbindung beträchtlich ist bei einer Temperatur, bei welcher ihre Spaltungstension

noch unter 760 Millimeter ist, so ist es klar, dass man sie bei derselben Temperatur in einem Chlorstrome unter Atmosphärendruck verflüchtigen kann, und das gerade ist bei dem obigen Versuch der Fall.

C. Pharmacie organischer Körper.

I. Pflanzensäuren.

Acidum aceticum glaciale $= HO + C^4H^6O^3$. Bekanntlich enthält der *Eisessig* oder das wahre Essigsäurehydrat gewöhnlich etwas mehr Wasser als dem 1 Atom entspricht, welches 14,99 Proc. beträgt. Zu Ermittelung dieses Mehrgehalts hat man nun zwar eine justirte Natronlösung empfohlen, um damit titrirend den Gehalt an wahrem Essigsäurehydrat zu erfahren, aber Rüdorff (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 390) hat es nun so schwierig gefunden, bei derartigen Bestimmungen den Uebergang der zugesetzten Lackmustinctur aus Roth in Blau scharf zu beobachten, also den Neutralisationspunkt richtig zu treffen, dass diese Bestimmungsweise nach ihm nur einen geringen Grad von Genauigkeit beanspruchen kann. Dagegen hat er es eben so leicht wie genau befunden, wenn man den Erstarrungspunkt des Eisessigs anwendet, indem derselbe selbst noch $1/10$ Proc. Wasser zu viel sicher auszuweisen vermag, und hat er dazu zunächst den Erstarrungspunkt des absoluten $HO + C^4H^6O^3$ ermittelt und ihn bei +16°,7 C. gefunden, und darauf die Grade erforscht, welche nach Vermischung mit kleinen Wasserportionen in Gewichtstheilen nach einander stattfinden, um daraus dann umgekehrt das überschüssige Wasser zu erfahren, und die Ergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt:

100 $\dot{H} + C^4H^6O^3$		Wasserprocente	Erstarrungspunkt
+ 0,5	Wasser	0,497	+15°,65
„ 1,0	—	0,990	„ 14,8
„ 1,5	—	1,477	„ 14,0
„ 2,0	—	1,961	„ 13,25
„ 3,0	—	2,912	„ 11,95
„ 4,0	—	3,846	„ 10,5
„ 5,0	—	4,761	„ 9,4
„ 6,0	—	5,660	„ 8,2
„ 7,0	—	6,542	„ 7,1
„ 8,0	—	7,407	„ 6,25
„ 9,0	—	8,257	„ 5,3
„ 10,0	—	9,090	„ 4,3
„ 11,0	—	9,910	„ 3,6
„ 12,0	—	10,774	„ 2,7
„ 15,0	—	13,043	— 0,2
„ 18,0	—	15,324	„ 2,6
„ 21,0	—	17,355	„ 5,1
„ 24,0	—	19,354	„ 7,4

Das reine Essigsäurehydrat erstarrt bei +16°,7 natürlich ganz zu einer blättrigen Masse; aus den wasserhaltigen Säuren ist das, was bei den angegebenen Temperaturgraden krystallisirt, ebenfalls nur dieses Hydrat, während das überschüssige Wasser flüssig übrig bleibt, und verhalten sich mithin dieselben wie gesättigte Lösungen von Salzen, aus denen bekanntlich sich Salz abscheidet, wenn man sie abkühlt.

Bei dem reinen Essigsäurehydrat und noch mehr bei den wasserhaltigen Säuren findet bei den angeführten Temperaturgraden nicht sogleich ein Erstarren oder ein Ausscheiden des Säurehydrats statt, aber man kann beides sofort hervorrufen, wenn man bis zu +10 oder 12° abkühlt und ein erstarrtes Stückchen von Essigsäurehydrat hineinwirft, und ein solches Stückchen kann man sich selbst im Sommer leicht verschaffen, wenn man etwas Eisessig in eine Proberöhre bringt und mit derselben eine Mischung von Salmiak oder Salpeter oder Rhodankalium mit Wasser zur Lösung derselben umrührt.

Acidum formicarum. Im Jahresberichte für 1865 S. 139 habe ich über die practischen Erfahrungen referirt, zu welchen Lorin bei der Bereitung der *Ameisensäure* nach der von Berthelot entdeckten Bildungsweise derselben aus Oxalsäure mittelst Glycerin gekommen war, eine Darstellung, welche denn auch in Fabriken eingeführt worden. Inzwischen haben nun Tollens, Weber & Kempf (Ann. d. Chem. u. Pharmac. CLVI, 129) gezeigt, dass der Bildungsprocess der Ameisensäure unter gewissen Umständen nicht so glatt wie ihn die Gleichung

$$2\dot{H}^3\ddot{G} = \begin{cases} 5HO \\ 2CO^2 \\ C^2H^2O^3 \end{cases}$$

vorstellt, verlaufen und dass sich dabei auch ameisensaures Allyloxyd $= C^6H^{10}O + C^2H^2O^3$ erzeugen und der Ameisensäure beimischen kann, wie solches z. B. bei einer Ameisensäure der Fall war, welche sie nach obiger Vorschrift bereitet aus der Fabrik von Marquart in Bonn bekommen hatten. Die Säure zeigte einen auffallend reizenden Geruch, dessen Ursache sie bei einer genaueren Untersuchung in dem Gehalt an diesem ameisensauren Allyloxyd erkannten. Dieser Aether liess sich von der Ameisensäure vorabdestilliren und zeigte nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen nicht allein bei der Analyse die vorhin angeführte Zusammensetzung, sondern auch noch folgende Eigenschaften:

Er war eine scharf riechende Flüssigkeit, hatte 0,9322 specif. Gewicht bei 17°,5, destillirte unverändert bei +82 bis 83°, und lieferte bei der Behandlung mit Kalihydrat ameisensaures Kali und und Allyl-Alkohol, eine ebenfalls scharf riechende und mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Tollens & Henniger (am angef. O. S. 134) haben diesen Gegenstand weiter verfolgt, um die Entstehung dieses Aethers aufzuklären, und bei den darüber angestellten Versuchen haben sie

gefunden, dass in dem rückständigen Glycerin, wie auch schon Lorin angibt, eine reichliche Menge von ameisensaurem Lipyloxyd $=C^6H^{14}O^5+C^2H^2O^3$ enthalten ist, und dass, wenn man dem Rückstande eine Temperatur von $+205$ bis $230°$ ertheilt, das ameisensaure Lipyloxyd darin nach

$$C^6H^{14}O^5+C^2H^2O^3 = \begin{cases} C^6H^{12}O^2 \\ 2CO^2 \\ 2HO \end{cases}$$

in Allyl-Alkohol $=C^6H^{12}O^2$, Kohlensäure und Wasser zerfällt, dass also die nach Berthelot's Methode bereitete Ameisensäure auch diesen Allyl-Alkohol theils unverändert und theils mit der Ameisensäure in ameisensaures Allyloxyd verwandelt enthalten kann, woraus folgt, dass wenn man diese secundären Producte von der Ameisensäure fern halten will, der Glycerin-Rückstand nie bis zu einer so hohen Temperatur erhitzt werden darf, sondern man muss ihn, wenn man auch die Ameisensäure aus dem ameisensauren Lipyloxyd hinzugewinnen will, zur Zersetzung desselben wiederholt mit Wasser verdünnen und mit diesem die dadurch freigemachte Ameisensäure abdestilliren.

In Folge dieser Erfahrung haben Tollens & Henninger eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um den

Allyl-Alkohol auf diesem Wege viel einfacher als nach bereits bekannten Methoden darzustellen, und haben sie es dadurch erreicht, aus der Oxalsäure bis zu 17 Procent Allyl-Alkohol zu erzielen, so dass seine Gewinnung, wenn er jemals als Arzneimittel officinell werden sollte, auch auf diese Weise geschehen kann. Bis dahin muss das Speciellere darüber in der Abhandlung nachgelesen werden, und will ich hier nur die von dem Allyl-Alkohol angegebenen Eigenschaften hinzufügen:

Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit, die einen heftig reizenden Geruch besitzt, der sich aber erst etwa 20 Minuten nach dem Einathmen entwickelt, wodurch er sich sehr von Acrolein unterscheidet, welches bekanntlich sogleich irritirend wirkt. Er hat 0,8478 spec. Gewicht bei $+27°$, destillirt zwischen $+90$ und $92°$ unverändert, und erstarrt noch nicht bei $-50°$.

In der hohen Temperatur erzeugen sich endlich als secundäre Producte auch noch *Acrolein* und *Monoallylin* $= C^{12}H^{24}O^6$, welches letztere eine dicke etwas gelbliche und erst bei $+40°$ siedende Flüssigkeit ist.

Acidum valerianicum. In den vorhergehenden Jahresberichten ist öfter mitgetheilt worden, wie die *Valeriansäure* aus verschiedenen Materialien auch künstlich bereitet werden kann, und wie dann schliesslich (Jahresb. für 1868 S. 267) die Frage entstand, ob denn auch die Valeriansäure aus diesen verschiedenen Quellen, wenn elementar auch gleich zusammengesetzt, dieselbe Beschaffenheit besitze wie die aus der Valerianwurzel, und in Folge dessen statt der aus dieser für medicinische Präparate zulässig sey oder nicht. Aus den in dem citirten Jahresberichte mitgetheilten Nachforschun-

gen darüber von Stalmann und Pedler folgte nun schon, dass je nach dem Ursprung wenigstens 2 verschiedene, mithin isomerische Modificationen von der Valeriansäure existiren, wesentlich abweichend von einander durch einen ungleichen Siedepunkt, durch gänzlichen Mangel an Rotationsvermögen oder durch Rotiren nach Rechts, und durch Bildung eines völlig amorphen oder eines schön krystallisirbaren Barytsalzes. Diesen Gegenstand haben nun Erlenmeyer & Hell (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 899) weiter verfolgt und gefunden:

1) Dass die Valeriansäure aus der Valerianwurzel gleichwie die aus Isobutylcyanür und aus dem optisch inactiven Amyl-Alkohol künstlich dargestellten Säuren sich völlig optisch inactiv zeigen, mit Baryt ein krystallisirendes Salz bilden und daher sowohl chemisch als auch physikalisch identisch erscheinen.

(Nehmen wir dieses nun als festgestellt an, so würden wir die aus den genannten 3 Quellen herstammende Valeriansäure gleichwohl zu medicinischen Zwecken verwenden können, aber ihre Gewinnung daraus ist sehr ungleich practisch und unvortheilhaft. Die Bereitung aus dem Isobutylcyanür dürfte wohl keinem Practiker einfallen, und was die Bereitung aus dem Amyl-Alkohol anbetrifft, so existiren von diesem Alkohol wenigstens 3 isomerische oder metamerische Modificationen, deren Siedepunkte sich zu einander verhalten wie +100° : 105—108° : 132°, und wahrscheinlich noch mehrere. Die darunter befindlichen künstlichen aus Amylen (Jahresb. für 1863 S. 165) mit einem Siedepunkte von +105 bis 108 und aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl mit einem Siedepunkte von +100° können schon wegen ihrer umständlichen Darstellung auf jeden Fall hier nicht für die pharmaceutische Praxis in Betracht kommen, und wollten wir somit die zulässige Valeriansäure nicht aus der Valerianwurzel herstellen, so wären wir nur auf den Amyl-Alkohol aus dem Kartoffelfuselöl verwiesen, woraus derselbe allerdings sehr einfach (Jahresb. für 1861 S. 188) und billig gewonnen werden kann, um ihn dann nach dem im Jahresberichte für 1853 und für 1868 S. 267) zu Valeriansäure zu oxydiren. Nun aber hat namentlich Pasteur (Ann. der Chemie u. Pharmacie XCVI, 255) nachgewiesen, dass auch der aus Fuselöl erzielte Amyl-Alkohol immer noch ein ungleiches Gemisch von 2 isomerischen Amyl-Alkoholen ist, einem optisch unwirksamen und einem um etwa 20° nach Links rotirenden, und wie man dieselben durch Verwandlung in die ungleich löslichen amylätherschwefelsauren Barytsalze und nach Trennung derselben durch Regeneration von einander isoliren kann. Pedler fand diese Scheidung zwar sehr zeitraubend und schwierig, aber doch richtig, und er bekam dann aus dem schwerer löslichen und daher zuerst anschiessenden Barytsalze den optisch völlig unwirksamen Amyl-Alkohol, welcher bei +129° siedete, und aus dem löslicheren Barytsalze den um 17° nach Links drehenden Amyl-Alkohol, welcher bei +128° siedete. Wollen wir uns demnach nicht die unsägliche Mühe geben, auf diesem Wege den bei +129 siedenden und op-

tisch völlig inactiven Amyl-Alkohol aus dem Fuselöl herstellen, so darf keine pharmaceutische Anwendung davon gemacht werden, und beharren wir daher jedenfalls besser bei der Bereitung der Valeriansäure für medicinische Verwendung aus der Valerianwurzel. Ref.) — Erlenmeyer & Hell haben nämlich ferner gefunden,

2) dass die aus optisch wirksamem Amyl-Alkohol und aus Leucin durch Oxydation erzeugbare Valeriansäure einen niederen Siedepunkt besitzt, ein etwas höheres specifisches Gewicht hat, optisch wirksam ist und mit Baryt ein zu einem amorphen Glas eintrocknendes Salz liefert (mithin für medicinische Verwendung unzulässig erscheint. — Wie sich aber die mit der Valeriansäure gleich zusammengesetzten Säuren, welche sonst noch theils natürlich in anderen Pflanzen etc. vorkommen (Sambucus nigra, Viburnum Opulus, Thranen etc.) und theils vielfach künstlich erzeugt werden können (z. B. Jahresb. für 1864 S. 164 u. 290), in diesen Beziehungen verhalten, hatten Erlenmeyer & Hell zu prüfen noch keine Gelegenheit. Jedenfalls ist es sehr wünschenswerth, dass man die uns so häufig begegnende Valeriansäure jedes Mal genau auch auf die erwähnten Attribute prüft). — Endlich so haben Erlenmeyer & Hell gefunden,

3) dass die optisch wirksame Valeriansäure nicht durch Erhitzen für sich, wohl aber durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure bis zu +200° in optisch unwirksame Valeriansäure überzuführen ist, aber durch stattfindende Verkohlung mit grossem Verlust, und ohne die anderen Attribute der optisch unwirksamen Säure zu erlangen, so dass sie also z. B. noch immer ein amorphes Barytsalz bildet (man kann also eine unzulässige Valeriansäure nicht in eine zulässige verwandeln). Daraus folgern die genannten Chemiker wohl ganz richtig, dass die optisch unwirksame Valeriansäure eine andere chemische Constitution haben müsse wie die optisch wirksame, und wollen sie diesen Gegenstand weiter verfolgen, so bald ihnen die dazu erforderlichen Materialien zur Verfügung stehen, und ersuchen sie um Zusendung derselben Jeden, der dazu Gelegenheit hat.

Um die *Valeriansäure* in den officinellen valeriansauren Salzen quantitativ zu bestimmen, was nicht so leicht ist wie man glauben könnte, haben A. Zavatti & F. Sestini (Zeitschrift für analytische Chemie VIII, 388) das folgende Verfahren ermittelt und anwendbar gefunden:

Das valeriansaure Salz wird in einer geeigneten Destillirgeräthschaft reichlich mit so vieler verdünnter Schwefelsäure übergossen, dass sie die Base darin völlig sättigen und die Valeriansäure vollständig frei machen kann, nun destillirt und die Destillation des Rückstandes mit etwas Wasser wiederholt, um dadurch alle in der Wölbung und dem Halse der Retorte dampfförmig zurückbleibende Valeriansäure in die gut abgekühlte Vorlage zu der Hauptmenge zu treiben. Das gesammte Destillat wird nun mit Barytwasser gesättigt und, wenn ja ein wenig Schwefelsäure mit hinübergerissen und sich gefällter schwefelsaurer Baryt zeigt, dieser

wegfiltrirt. Die Flüssigkeit wird dann mit salpetersaurem Silberoxyd völlig ausgefällt und mit einem starken Ueberschuss davon versetzt. Das valeriansaure Silberoxyd ist nämlich etwas löslich in Wasser, aber unlöslich in dem Wasser, wenn es salpetersaures Silberoxyd enthält. Das gefällte valeriansaure Silberoxyd wird hierauf abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gewogen und nach der Formel $\dot{A}g + C^{10}H^{18}O^{3}$ auf Valeriansäure berechnet. An diesem Salz erleidet man nur einen Verlust von etwa 6 Procent, welcher durch das Waschen mit Wasser namentlich zuletzt bedingt wird, welcher Verlust daher mit in Rechnung zu bringen ist. Auf diese Weise fanden die Verf. z. B. in einem

Ferrum valerianicum, welches durch Fällung einer Lösung von Eisenchlorid mit valeriansaurem Natron dargestellt worden war:

	Gefunden	Berechnet
Eisenoxyd	30,27	29,25
Valeriansäure	50,07	51,00
Wasser	19,66	19,75,

in Folge dessen das Präparat der Formel $\dddot{F}e^{2} + 3C^{10}H^{18}O^{3} + 9HO$ entsprach, wie die berechneten Zahlen ausweisen, wonach nur sehr wenig Valeriansäure der Bestimmung entgangen erscheint. Diese Zusammensetzung weicht von dem Resultat sehr ab, welches Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 100) für ein in ähnlicher Weise dargestelltes Salz bekam. Aber wahrscheinlich hatten Zavatti & Sestini ihr Präparat weniger gewaschen, wodurch man nach Wittstein immer mehr Valeriansäure auszieht und durch Eisenoxydhydrat ersetzt bekommt. Mit möglichster Vermeidung dieser Zersetzung erhielt Wittstein ein Präparat $= (\dddot{F}e + C^{10}H^{18}O^{3})^{7} + 2\dddot{F}e\dot{H}^{3}$.

Acidum benzoicum. In der Angabe, dass die meiste *Benzoesäure* des Handels nicht aus der Benzoe genommen werde, scheint Rump (Jahresb. für 1868 S. 269) Recht zu haben, wie solches aus einer Mittheilung von Hager (Pharmac. Centralhelle XI, 288) ganz klar folgt.

Die in Ostpreussen übliche Fütterungsweise des Rindviehs und der Pferde hat sich nämlich für die Bereitung der Benzoesäure so günstig erwiesen, dass ein Fabricant, Karl Joseph Kaufmann in Königsberg nicht blos den deutschen Markt, sondern auch die Märkte von England und Frankreich damit zu versorgen strebt. Die Fabrik desselben soll alljährlich etwa 70 Centner reiner Benzoesäure produciren und dazu etwa 35000 Centner Harn von Kühen und Pferden verarbeiten. In der „Technischen commerciellen Zeitung“ wird diese Benzoesäure übrigens

Acidum benzoicum ex urina der chemischen Fabrik von C. J. Kaufmann in Königsberg genannt und also schon durch den Namen deutlich gekennzeichnet, was jedoch im Kleinhandel natürlich wegfällt. — In den Anilinfabriken findet die Benzoesäure zur Bereitung einer rothen Farbe für Wollstoffe etc. eine ausgedehnte Verwendung.

Die in Apotheken zulässige Benzoesäure soll bekanntlich nur durch Sublimation aus Benzoe bereitet werden, und wäre sie daher schon durch den Geruch von dieser reinen Säure zu unterscheiden; man könnte derselben jedoch die den Geruch der officinellen Säure bedingenden Brenzöle leicht zufügen, und erscheint daher die gesetzliche Selbstbereitung der Benzoesäure eben so einfach und sicher, wie durchaus geboten.

In Betreff der *Benzoesäure* hat ferner Löwe (Journ. für pract. Chemie CVIII, 257) die immer noch unentschieden gebliebenen Zeitfragen:

Ist die Benzoesäure in der Benzoe fertig gebildet und frei oder ist sie darin an einen basischen Körper gebunden?

Ist die Benzoesäure ein Oxydationsproduct eines Theils des Benzoeharzes durch den Sauerstoff der Luft oder nur durch die Schmelztemperatur erzeugt?

durch Versuche gründlich zu ermitteln gesucht und dabei auch einige Verbesserungen in der Bereitung der Benzoesäure durch Sublimation aufgefunden.

Bei genauen zur Vergleichung angestellten Sublimations-Versuchen in Berührung mit der Luft, in einem Strom von Wasserstoffgas und vom Kohlensäuergas bekam Löwe so nahe gleiche Mengen von der Benzoesäure, um daraus folgern zu müssen, dass die Luft in Folge ihres Gehalts an Sauerstoff sich bei einer eventuellen Bildung nicht betheiligt.

Aus den übrigen angestellten Versuchen glaubt Löwe dagegen schliessen zu sollen, dass in dem Benzoeharze allerdings fertig gebildete und zwar ungebundene Benzoesäure vorkomme, dass aber der grösste Theil der Benzoesäure, welche man daraus durch Sublimation gewinnen könne, erst durch die Sublimationshitze erzeugt werde. Inzwischen hat Löwe dabei nicht nachgewiesen, aus welchem Bestandtheil des Benzoeharzes und in welcher Art die Benzoesäure daraus hervorgehe, was nicht allein von wissenschaftlichem Interesse gewesen seyn würde, sondern vielleicht auch zu einer lukrativeren Bereitungsweise der Säure daraus, als bis jetz bekannt ist, hätte führen können, und so lange, wie dieser Nachweis nicht erfolgt ist, dürfte die gefolgerte Bildung eines Theils der Benzoesäure aus einem Bestandtheil des Harzes durch Hitze nach den mitgetheilten Versuchen wohl noch nicht sicher angenommen werden können, und um so mehr noch zu beanstanden seyn, als wir in der pharmaceutischen Praxis schon lange die Erfahrung gemacht haben, dass man nach guten Methoden auf nassem Wege viel mehr Benzoesäure bekommt, wie durch Sublimation, weil bei letzterer selbst mehr oder weniger zersetzt wird (Jahresb. für 1851 S. 120).

Für die *Bereitung* der Benzoesäure aus dem Benzoeharze durch Sublimation gibt er der Vorrichtung dazu von Mohr vor allen andern den Vorzug, nur verwirft er zum Auffangen der Säure alle festeren Behälter von Pappe oder Holz, weil beim Erhitzen des Harzes fortwährend Wasserdampf aufsteigt, den dieselben einsaugen und worin sich dann viel Säure mit dem Wasser zu Krusten con-

densirt. Dagegen hat Löwe zu dem Auffangen gewöhnliches Filtrirpapier sehr vortheilhaft befunden, wenn man daraus einen Hut formt und den äusseren Rand mit Siegellack oder Kleister befestigt. Dieses Filtrirpapier gestattet dem Wasserdampf einen leichten Durchgang, aber nicht dem Dampf der Benzoesäure, wenn die Hitze nicht zu hoch gesteigert wird, und auf alle Fälle empfiehlt er die Harzmasse nicht über +170° hinaus zu erhitzen und diese Temperatur bei der Sublimation mittelst eines zweckmässig eingesetzten Thermometers stets genau zu reguliren (hier erinnere ich an die gewiss zweckmässige Vorrichtung zum Auffangen der Säure von Brauns — Jahresb. für 1866 S. 245). Die schönste Benzoesäure will Löwe erhalten haben, wenn er die pulverisirte Benzoe mit einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure vermischte und das Gemisch auf einer Bleischale in den Sublimations-Apparat einstellte; für den medicinischen Gebrauch dürfte aber wohl eine so mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellte Benzoesäure nicht angewandt werden dürfen, und ausserdem würde der Rückstand wohl nicht mehr zu Räuchermitteln anzuwenden seyn.

Aus der gewöhnlichen Benzoe communis bekam Löwe die grösste Ausbeute an Benzoesäure, aus der Benzoe amygdaloides etwa 1/3 weniger, und aus der Benzoe in granis noch viel weniger. Für die Bereitung der Benzoesäure würde sich demnach die Benzoe um so weniger eignen, je theurer man diese Drogue im Handel bezahlt.

Acidum tartaricum. Ueber die *Weinsäure* gibt Landerer (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 384) an, dass man dieselbe gegenwärtig aus Frankreich, vielleicht auch aus Deutschland, in ausserordentlich grossen und so harten Krystallen bekomme, um mit den Fingern durchaus nicht zerbrochen werden zu können, und dass dieselben beim Zerschlagen im Dunkeln ein blitzähnliches, phosphorisches Leuchten darbieten. Bei schönen Krystallen der Traubensäure und Citronensäure seiner Sammlung konnte er dieses Leuchten nicht hervorbringen.

Acidum pyrotartaricum. Von der *Brenzweinsäure* bekam Arppe (Jahresb. für 1848 S. 124) aus der Weinsäure nur 7 Procent, ungeachtet er dieselbe mit Bimsteinpulver einer vorsichtigen Destillation unterwarf. Béchamp (Compt. rend. LXX, 1000) hat nun gezeigt, wie man bis zu 20 Proc. daraus erzielen kann, wenn man die Weinsäure dazu vorher entwässert und überhaupt nach folgender Vorschrift verfährt:

Man erhitzt die Weinsäure in einer Porcellanschale bis zum Schmelzen, dann noch 15 bis 20 Minuten wenig stärker, bis sich saure Dämpfe zu entwickeln anfangen, schüttet nun in die noch schmelzende Säure eine ihr im Gewicht gleichkommende Menge von frisch geglühtem und noch heissem Bimsteinpulver; mischt gut durch einander, giesst die Masse in einen Mörser, zerschlägt die erstarrte Masse in kleinere Stücke, füllt damit noch warm eine geeignete Retorte bis zu 3/4 an und erhitzt dieselbe in einem Sand-

bade, anfangs mässig und dann allmälig stärker, je nach der Schnelligkeit der erfolgenden Destillation und besonders nach der Entwickelung der Dämpfe und Gase; gut geleitet kann man die Erhitzung nennen, wenn die weggehenden Gase keine Dämpfe mit fortreissen und das sich in der Vorlage condensirende Destillat nur wenig gefärbt auftritt, wozu 400 Grammen Weinsäure und 400 Grammen Bimsteinpulver etwa 8 bis 9 Stunden Zeit erfordern.

Die Vorlage enthält dann eine dicke und wenig gefärbte Flüssigkeit, welche gewöhnlich bis zum folgenden Tage krystallisirt. Wenn diese Krystallisirung dann auch noch nicht stattgefunden hat, so vermischt man das Destillat in beiden Fällen mit seiner gleichen Volummenge Wasser, filtrirt ungelöst bleibendes Brenzöl durch ein genässtes Filtrum ab, und lässt das Filtrat durch Verdunsten auf einem Wasserbade krystallisiren. Die dann krystallisirt erhaltene Brenzweinsäure wird am besten durch 3maliges Umkrystallisiren mit 90procentigem Alkohol ganz rein erhalten.

Viel einfacher soll man die Brenzweinsäure nach Sacc (Compt. rend. LXX, 1191) erhalten können, wenn man Weinsäure zerreibt, mit einer gleichen Gewichtsmenge Essigsäure bis zur Lösung erwärmt und diese dann in einer Retorte stärker erhitzt, bis die Lösung syrupdick geworden. Am folgenden Tage soll nun die Brenzweinsäure darin schon zu kleinen sternförmig gruppirten Nadeln angeschossen seyn. Reactionen etc., woraus folgte, dass die Nadeln auch wirklich Brenzweinsäure sind, hat Sacc nicht hinzugefügt.

Acidum malicum. S. 159 dieses Berichts habe ich angeführt, dass Lenssen in den Berberitzenbeeren 6,62 Procent Aepfelsäure gefunden hat. Da nun die Vogelbeeren nur 1,58 Proc. Aepfelsäure enthalten und dieselben bekanntlich meist zur Bereitung dieser Säure verwandt werden, so macht Lenssen darauf aufmerksam, dass wir in den Berberitzenbeeren ein viel vortheilhafteres Material dazu haben.

Acidum gallotannicum. Die für die Bereitung der *Gallusgerbsäure* (Tannin) bisher angegebenen zahlreichen Vorschriften haben, wie Rothe (Archiv der Pharmacie CXCII, 232) in seiner Praxis gefunden hat, sämmtlich ihre Mängel, welche darin bestehen, dass sich das Präparat entweder nicht klar in Wasser löst, oder dass das Verfahren umständlich und mit Verlust an Zeit und Substanz verknüpft ist, welchen letzteren Mangel selbst auch die Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe (Jahresber. für 1868 S. 279) involvirt, theils weil nach derselben eine erhebliche Menge von Gerbsäure in der Aetherschicht verbleibt und theils weil das Wasser viel Aether und Alkohol aufnimmt, die beide verloren gehen.

Ungleich einfacher und vortheilhafter erhält man dagegen nach Rothe eine untadelhafte Gallusgerbsäure, wenn man allemal 8 Theile Galläpfelpulver 2 Mal nach einander mit einer Mischung von 12 Theilen Aether und 3 Theilen höchstrectificirten Alkohol 2 Tage lang unter öfterem Durchschütteln maceriren lässt, jedes

Mal den gebildeten Auszug klar abgiesst und das zweite Mal den Rest desselben aus dem Rückstande rasch abpresst. Beide Auszüge werden alsdann vermischt, verschlossen 1 Tag lang sedimentiren gelassen, filtrirt, mit 12 Theilen Wasser vermischt, Aether und Alkohol davon abdestillirt (um sie bei einer neuen Bereitung wieder mit in Anwendung zu bringen), die rückständige Lösung der Gerbsäure in Wasser durch ein genässtes Filtrum von einer ausgeschiedenen grünlichen harzigen Masse befreit, dann auf einem Dampfbade unter starkem Umrühren verdunstet, die rückständige Säure im Trockenschranke nachgetrocknet, zerrieben und aufbewahrt.

Rothe hat stets chinesische Galläpfel angewandt, und besitzt daher sein Verfahren auch noch darin einen Vorzug, dass man dazu ohne Weiteres diese viel billigeren und durchschnittlich gerbsäurereicheren chinesichen Galläpfel verwenden kann, aus denen bekanntlich (Jahresb. für 1868 S. 279) nach Vorschrift der Preussischen Pharmacopoe ohne hinzugefügte Verbesserungen keine brauchbare Gerbsäure erzielt werden kann.

In Berlin hatte ferner ein Arzt im vergangenen Sommer eine gemeinschaftliche Lösung von *Gerbsäure*, *Gummi arabicum* und *Natronbicarbonat* in Wasser verordnet. Das Recept wird gemacht, die Mixtur dabei farblos erhalten und so auch aus einer Apotheke abgegeben, färbte sich aber in der Behausung des Patienten nach einigen Stunden so dunkel, dass sie fast wie Tinte aussah, wodurch der Verdacht erregt wurde, dass dazu ein eisenhaltiges Ingredienz verwandt worden sey, in Folge dessen sie wiederholt mit approbirt eisenfreien Ingredienzien bereitet wurde, aber immer zeigte sich doch nach einigen Stunden die tintenartige Färbung.

Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 377) hat nun die Ursache jener Färbung untersucht und, wie vorauszusehen war, in einer Verwandlung der Gerbsäure durch das Natronbicarbonat begründet gefunden, wie sie rascher durch ätzende Alkalien hervorgebracht wird (Jahresb. für 1845 S. 153), nämlich nach Buchner zu Gallussäure, Tannoxylsäure und schliesslich zu Tannomelansäure.

Acidum pyrogallicum. Aus der *Brenzgallussäure* = $C^{12}H^{12}O^{6}$ (Jahresb. für 1865 S. 142) ist von Girard (Journ. de Ch. méd. 5 Sér. VI, 6) ein schön rothes Oxydationsproduct erzeugt, beschrieben und

Purpurogallin genannt worden. Wie sich die Brenzgallussäure durch verschiedene oxydirende Agentien sehr leicht in verschiedene und namentlich auch ungleich gefärbte Producte verwandelt, ist bekannt, will man aber das neue Purpurogallin erzielen, so muss man sehr vorsichtig salpetersaures Silberoxyd und am besten übermangansaures Kali in Verbindung mit Schwefelsäure darauf wirken lassen. Am zweckmässigsten löst man 60 Grammen übermangansaures Kali in 1 Liter Wasser, setzt 55 Grammen concentrirte Schwefelsäure hinzu und tropft diese Mischung allmälig in eine concentrirte Lösung der Brenzgallusäure in Wasser; die Flüssig-

keit färbt sich sofort dunkelgelb (bei zu raschem Zusetzen durch die dabei resultirende Erhitzung auch braun, was daher vermieden werden muss), darauf trübt sie sich und setzt unter Entwickelung eines Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxyd den verlangten Körper in schön orangerothen krystallinischen Flocken ab, die man auswäscht, trocknet und durch Umkrystallisiren mit Alkohol oder durch Sublimation reinigt. — Gleichwie die Brenzgallussäure durch die Oxydationsflüssigkeit zu diesem Purpurogallin oxydirt wird, oxydirt sich auch diese dadurch weiter zu bräunlichen und nicht krystallisirbaren Körpern, daher von jener nicht mehr zugesetzt werden darf, als zur Erzeugung des Purpurogallins gerade erforderlich ist.

Das Purpurogallin ist nach der Formel $C^{20}H^{16}O^{9}$ zusammengesetzt, und entstehen davon immer zugleich 2 Atome neben einander, das *eine* aus 2 Atomen Brenzgallussäure mit 5 Atomen Sauerstoff aus der Uebermangansäure unter Austritt von Wasser und Kohlenoxyd, und das *andere* aus 2 Atomen Brenzgallussäure mit 9 Atomen Sauerstoff unter Austritt von Wasser und Kohlensäure, wie die folgenden Gleichungen ausweisen

$$\left.\begin{matrix}2C^{12}H^{12}O^{6}\\ O^{5}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C^{20}H^{16}O^{9}\\ 4CO \text{ und } 4HO\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}2C^{12}H^{12}O^{6}\\ O^{9}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C^{20}H^{16}O^{9}\\ 4CO^{2} \text{ und } 4HO\end{matrix}\right.$$

und merkwürdig ist es also, dass beide Processe unabhängig von einander und immer zu gleichen Atomen neben einander vorgehen.

Das sublimirte Purpurogallin bildet prächtige, granatrothe Nadeln, welche intensiver glänzend sind, wie die von Alizarin. Es löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzin mit gelber Farbe, welche durch Kali und Ammoniak schön blau wird, aber dann bald durch Grün wieder in Gelb zurückgeht. Kalk- und Barytwasser färben die Lösungen vorübergehend violett blau. Schwefelsaure Thonerde verändert die Farbe der Lösungen nicht, aber auf Zusatz von Ammoniak schlägt sich eine violett blaue Lackfarbe nieder, die aber bald braun wird. Bleizucker bildet einen braunrothen Niederschlag, und salpetersaures Silberoxyd fällt violett blau, aber der Niederschlag wird bald braun unter Reduction von metallischem Silber. Goldchlorid färbt die Lösungen schön und lebhaft carminroth, worauf sie rasch braun werden und metallisches Gold absetzen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Purpurogallin auf und erzeugt damit eine in schön carmoisinrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, woraus Wasser das Purpurogallin unzersetzt wieder abscheidet. Eben so löst es sich in den meisten Säuren unverändert, aber Salpetersäure reagirt darauf mit einer bis zur Entzündung gehenden Heftigkeit und mit Bildung von Pikrinsalpetersäure.

Organische Basen.

Verhalten der organischen Basen im Kreise der Voltaischen Säule. Die wenigen früher darüber angestellten Versuche hatten bekanntlich nur den Zweck, zu zeigen, dass die organischen Basen

bei der Isolirung aus ihren Quellen nicht erst durch den Einfluss der dabei angewandten Alkalien erzeugt werden. Nachher wollten Lassaigne & Feneuille so wie Pelletier & Couerbe gefunden haben, dass sich die Salze der organischen Basen in jenem Strom ganz einfach wie bei anorganischen Salzen in ihre Basen und Säuren spalteten. Bourgoin (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Sér. XI, 10) hat nun durch eine genauer verfolgte elektrolytische Behandlung der neutralen sauren Salze von Atropin, Brucin, Strychnin, Codein und Chinin mit Schwefelsäure nachgewiesen, dass eine solche einfache und namentlich dem schwefelsauren Ammoniak ganz analoge Spaltung zunächst allerdings stattfindet, dass aber dieselbe auch sogleich weiter mit secundären Producten aus den freigewordenen Basen begleitet wird, besonders bei den sauren Salzen.

Das schwefelsaure Ammoniumoxyd $= NH^4O + SO^3$ zersetzt sich bekanntlich im Kreise der Voltaischen Säule zu SO^3 und O, welche beide am positiven Pole auftreten, während sich NH^4 zum negativen Pole begibt und hier in NH^3 und H zerfällt. Ganz analog verhält es sich nun auch mit den schwefelsauren Salzen der organischen Basen, jedoch mit dem wesentlichen Unterschiede, dass die zunächst frei gewordene Base keinen Wasserstoff abgibt, sondern durch den elektrolytischen Einfluss in der Weise verwandelt wird, dass sich daraus Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, zuweilen zu gleichen Volumen, mit dem Sauerstoffgas gemengt entwickeln, dass sich ferner durch den oxydirenden Einfluss eines gewissen Theils des Sauerstoffgases verschiedene neue Körper und darunter besonders zusammengesetzte Ammoniake erzeugen, wobei die Flüssigkeit um den negativen Pol herum genau dieselbe Färbung bekommt, welche die Basen selbst bekanntlich durch Salpetersäure erfahren, die aber hier nicht von der Bildung einer sogenannten Nitroverbindung abhängig ist. So färbte sich die Lösung des schwefelsauren Brucins um den negativen Pol prächtig roth (Jahresb. für 1854 S. 140), die des schwefelsauren Strychnins schön gelb, die des schwefelsauren Codeins gelb, die des schwefelsauren Chinins roth bis dunkelroth, und die des schwefelsauren Atropins schön gelb, und bei dem letzteren wurde auch während der ganzen Elektrolyse der characteristische Geruch von Bittermandelöl wahrgenommen, was nach dem Jahresberichte für 1864 S. 185 auch wohl auftreten kann.

Diese Zersetzungsweise hält Bourgoin für sehr bedeutungsvoll, weil sie vielleicht einmal über die chemische Constitution der organischen Basen und über die Bildung derselben erwünschten Aufschluss gewähren könne, den wir also erwarten.

Erkennung und *Unterscheidung* der organischen Basen. Hierzu hat Sonnenschein (Archiv der Pharmacie CXCIII, 252) in dem *Ceroxydoxydul* $= Ce^2O^3$ ein anscheinend sehr werthvolles Reagens gefunden, welches dabei eine ähnliche Rolle spielt, wie Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Kalibichromat und Kaliumeisencyanid (Jahresber. für 1861 S. 151), und gleichwie diese Körper mit der

Lösung von organischen Basen in concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen hervorbringt, dabei aber den Vortheil bietet, dass seine eigne Färbung keinen störenden Einfluss ausübt. Dieses *Ceroxydoxydul* wird auf die einfache Weise dazu anwendbar erhalten, dass man das frisch gefällte und ausgewaschene weisse Ceroxydulhydrat in Kalilauge suspendirt, dann unter Umrühren so lange Chlorgas hineinleitet, bis es sich in das pulverige und specifisch schwere braungelbe Oxydoxydul verwandelt hat, was man nun völlig auswäscht und trocknet, worauf es ein nur hellgelbes und dem Lycopodium ähnlich aussehendes Pulver ist, welches mit concentrirter Schwefelsäure eine so wenig intensiv gelbe Lösung erzeugt, dass durch diese Färbung bei den Reactionen auf organische Basen keine Täuschung oder Unsicherheit veranlasst werden kann.

Diese Reactionen werde ich beim Strychnin zusammenstellen, für dessen Nachweisung das neue Reagens von Sonnenschein insbesondere aufgestellt worden ist.

Als ungefärbte und daher wegen ihrer Farbe nicht störende Oxydationsmittel für die Lösung der organischen Basen in concentrirter Schwefelsäure hat Sonnenschein auch Wasserstoffsuperoxyd und Bariumsuperoxyd geprüft, damit aber keine brauchbare Reactionen erzielen können.

1. *Nicotinum.* Das *salzsaure Nikotin* kann sich, wie Vohl (Journ. für pract. Chemie N. F. II, 331) gezeigt hat, sowohl mit Zinkchlorür als auch mit Cadmiumchlorür zu schön krystallisirenden Verbindungen vereinigen. Zur Erzeugung derselben versetzt man eine Lösung von Nikotin in Alkohol mit einer Lösung von neutralem Zinkchlorür oder von neutralem Cadmiumchlorür in Alkohol; in beiden Fällen entsteht ein starker weisser Niederschlag, der sich in hinzugefügter Salzsäure klar wieder auflöst zu einer Flüssigkeit, aus der sich dann langsam die genannten Doppelsalze in Krystallen absetzen.

Das *salzsaure Nikotin-Zinkchlorür* $= C^{10}H^{14}N + HCl + ZnCl + 4HO$ setzt sich in farblosen glänzenden Tafeln und Säulen ab, die sich häufig zu farrnkrautähnlichen Vegetationen gruppiren, an der Luft beständig sind, sich leicht in Wasser, aber schwer in 80procentigem Alkohol auflösen und aus einer siedend gesättigten Lösung in demselben am schönsten krystallisiren. Die Lösungen reagiren schwach sauer. Von absolutem Alkohol und Aether werden sie fast gar nicht aufgelöst. Die Krystalle riechen schwach nach Nikotin und verlieren bereits schon bei $+100°$ ihre 4 Atome Krystallwasser.

Das *salzsaure Nikotin-Cadmiumchlorür* $= C^{10}H^{14}N + HCl + CdCl + 2HO$ krystallisirt aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol ebenfalls in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln, welche nur 2 Atome Krystallwasser enthalten, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. An der Luft werden sie allmälig rothbraun.

2. *Coniinum*. Das *Coniin* = $C^{16}H^{30}N$ kann, wie Schiff (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 946) entdeckt hat, auch künstlich erzeugt werden. Das Material dazu bietet der normale *Butyraldehyd* = $C^8H^{16}O^2$ dar, welchen Körper bekanntlich Guckelberger schon 1848 unter den Oxydationsproducten der Proteinstoffe (Casein, Albumin, Fibrin und Thierleim) mittelst Braunstein und Schwefelsäure aufgefunden und dargestellt hat. Wird dieser Aldehyd nun mit Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, in einer mässigen und +100° nicht erreichenden Wärme behandelt, so erzeugen sich daraus zwei neue Basen, *Tetrabutyraldin* = $C^{32}H^{58}NO^2$ und *Dibutyraldin* = $C^{16}H^{34}NO^2$ nach den Gleichungen

$$\frac{4C^8H^{16}O^2}{1NH^3} = \frac{C^{32}H^{58}NO^2}{6HO} \quad \Big| \quad \frac{2C^8H^{16}O^2}{1NH^3} = \frac{C^{16}H^{34}NO^2}{2HO}$$

wie es scheint unvermeidlich neben einander, in geringster Menge aber das Dibutyraldin. Beide Basen bilden Salze, namentlich, wie alle organischen Basen, Platindoppelsalze, welche wegen ihrer ungleichen Löslichkeit leicht von einander geschieden werden können und woraus sich dann dieselben in bekannter Weise auch leicht rein isoliren lassen.

Das Dibutyraldin ist nun der Körper, welcher bei der trocknen Destillation für sich oder in Gestalt seines Platindoppelsalzes nach der Gleichung

$$C^{16}H^{34}NO^2 = \frac{2HO}{C^{16}H^{30}N}$$

das Coniin liefert, wobei aber auch noch unvermeidlich mehrere andere Körper zu entstehen scheinen, von denen dasselbe dann noch befreit werden muss.

Eine specielle Vorschrift für die Praxis hat Schiff noch nicht mitgetheilt, und muss es noch dahin gestellt bleiben, ob man auf diesem Wege das Coniin billiger und zweckmässiger als aus den Schierlingssamen, S 157 dieses Berichts, bereiten kann. Es scheint jedoch wahres Coniin zu seyn, indem Schiff kurz anführt, dass es alle Reactionen des natürlichen Coniins besitze und auch die characteristischen Vergiftungs-Phänomene desselben hervorrufe.

3. *Morphinum*. In den entsamten Mohnkapseln, welche bekanntlich als werthlos betrachtet und den Düngerstätten zugeführt werden, weist Dr. B.... (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 152) ein Material nach, woraus man das *Morphin* viel billiger erzielen kann, wie aus dem gegenwärtig so theuren Opium. Aus den pulverisirten Kapseln hat Derselbe nach dem bekannten Verfahren mittelst Kalkmilch, Salmiak etc. ohne Schwierigkeiten 3/10 Procent Morphin erhalten. Diese Nachweisung dürfte ihren Zweck wohl nicht verfehlen. (Vgl. den Art. „Opium australianum" S. 189 dieses Berichts).

4. *Codeinum*. Die im vorigen Jahresberichte S. 298 mitgetheilte Verwandlung des *Codeins* in Apomorphin, Methylchlorür

und Wasser ist von **Matthiessen & Wright** (Proceedings of the Royal Society XVIII, 83) genauer erforscht worden und hat es sich dabei herausgestellt, dass dem Auftreten jener Producte zunächst die Erzeugung einer neuen chlorhaltigen Base, welche sie

Chlorocodid nennen, vorhergeht und zwar unter einfachem Austritt von 2 Atomen Wasser nach der Gleichung

$$\frac{C^{36}H^{42}NO^{6}}{HCl}\Big\} = \Big\{\frac{C^{36}H^{40}ClNO^{4}}{2HO}$$

zufolge welcher das Chlorocodid also nach der Formel $C^{36}H^{40}ClNO^{4}$ zusammengesetzt seyn würde, welches jedoch bei seiner Erzeugung 1 Atom von der überschüssigen Salzsäure bindet und damit als salzsaures Chlorocodid auftritt, wenn man das Codein mit der 10- bis 15fachen Menge starker Salzsäure 12 bis 15 Stunden lang unter einer Decke von geschmolzenem Paraffin auf einem Wasserbade heiss erhält; aus der bräunlichen Flüssigkeit scheidet kohlensaures Natron dann das Chlorocodid in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlags ab, der ein wenig bereits erzeugtes Apomorphin beigemengt enthält, das man durch Auswaschen mit Ammoniak-haltigem Wasser ausziehen kann. Löst man es nun wieder in Salzsäure und fällt die Lösung mit kohlensaurem Natron zu 3 Fractionen, so ist die mittlere Hauptportion rein weisses und fast ganz reines Chlorocodid. Man löst es nun in Aether, filtrirt einen ungelösten Rest ab, sättigt die Lösung mit Salzsäure und lässt verdunsten, wobei nun reines salzsaures Chlorocodid zurückbleibt. Aus der Lösung desselben fällt kohlensaures Natron nun das reine, schneeweisse Chlorocodid, was sich in Alkohol und Aether leicht auflöst, aber daraus nicht krystallisirt erhalten werden kann, weil es sich schon bei dem Verdunsten zersetzt. Das

Salzsaure Chlorocodid $= C^{36}H^{40}ClNO^{4} + HCl$ ist eine farblose, zähe und ebenfalls unkrystallisirbare Masse, die sich leicht in Wasser löst und dann mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag $= (C^{36}H^{40}ClNO^{4} + HCl) + 2PtCl^{2}$ hervorbringt.

Wird dieses salzsaure Chlorocodid in seiner 10—15fachen Menge Wasser gelöst und die Lösung in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden lang auf +130 bis 140° erhitzt, so verwandelt es sich zurück nach

$$\frac{C^{36}H^{40}ClNO^{4} + HCl}{2HO}\Big\} = \Big\{\frac{C^{36}H^{42}NO^{6} + HCl}{HCl}$$

in salzsaures Codein unter Abscheidung von Salzsäure. Erhitzt man dagegen das salzsaure Chlorocodid mit seiner 8- bis 15fachen Gewichtsmenge starker Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden lang auf +140 bis 150°, so spaltet sich das Chlorocodid darin nach

$$C^{36}H^{40}ClNO^{4} = \Big\{\frac{C^{2}H^{6}Cl}{C^{34}H^{34}NO^{4}}$$

ganz einfach in Methylchlorür und in das schon früher bezeichnete *Apomorphin*, dessen Erzeugung also die des Chlorocodids immer vorhergeht.

Zum Schluss stellen Matthiessen & Wright die Reactionen vergleichend in einer Tabelle zusammen, welche Morphin, Codein, Apomorphin und Chlorocodid mit verschiedenen Reagentien erzeugen, woraus ich hier, da sie für die beiden ersteren Basen längst bekannt sind, die für die beiden letzteren hervorhebe, wie sie in einer Lösung entstehen, welche 1 Proc. ihrer salzsauren Salze enthält:

a. Die Lösung des *salzsauren Apomorphin* wird durch *Kali*, *Ammoniak*, *kohlensauren Natron*, *Jodkalium*, *oxalsaures Ammoniak*, *phosphorsaures Natron* und *Quecksilberchlorid* rein *weiss* gefällt: der Niederschlag mit Kali und mit Ammoniak ist im Uebermaass leicht löslich und zersetzt sich dann bald; der Niederschlag mit kohlensaurem Natron ist im Ueberschuss nur wenig löslich, und der Niederschlag mit Quecksilberchlorid zersetzt sich beim Sieden mit blutrother Färbung. Die Lösung des salzsauren Apomorphins wird ferner durch *Salpetersäure*, *Schwefelsäure*, *Kalibichromat* und durch *Chlorkalklösung* dunkel blutroth und durch *Eisenchlorid* dunkel Purpur-Amethyst gefärbt, während sie aus *salpetersaurem Silberoxyd* langsam Silber reducirt.

b. Die Lösung des *salzsauren Chlorocodids* wird durch *Kali*, *Ammoniak*, *kohlensaures Natron*, *Jodkalium*, *phosphorsaures Natron* und *Quecksilberchlorid* rein *weiss* gefällt; die Niederschläge mit den ersteren 3 Alkalien sind im Uebermaass schwer löslich, und der Niederschlag mit Quecksilberchlorid wird beim Kochen zersetzt und dabei blassroth gefärbt. Die Lösung wird ferner durch *Salpetersäure* und *Chlorkalklösung* blassroth, durch *Schwefelsäure* und *Kalibichromat* vorübergehend blassroth und durch *Eisenchlorid* blass amethyst gefärbt, während sie aus *salpetersaurem Silberoxyd* bald Silber reducirt.

5. *Strychninum*. Wie schon vorhin bei den Reactionen auf organische Basen im Allgemeinen angegeben wurde, hat Sonnenschein in dem Ceroxydoxydul ein vortreffliches Reactionsmittel für *Strychnin* aufgefunden, dessen Bereitungsweise dort auch schon mitgetheilt worden ist.

Löst man nämlich das Strychnin in einem Ueberschuss von reiner concentrirter Schwefelsäure auf und bringt man dann eine geeignete kleine Menge von dem Ceroxydoxydul unter Umrühren hinein, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll blau, und geht darauf diese Färbung sehr langsam in Violett und schliesslich dauernd in Kirschroth über.

Die Vorzüge, welche dieses Ceroxydoxydul vor dem des Kalibichromats darbietet, bestehen also darin, dass die blaue Farbe erst nach einigen Minuten, also viel langsamer, in Violett übergeht, dass die schliessliche kirschrothe Farbe sich nicht weiter mehr verändert, und dass die Reaction weit empfindlicher ist; denn während De Vry und Burg mit dem Kalibichromat nur $^1/_{60000}$ Strychnin nachweisen konnten, beobachtete Sonnenschein bei Gegenwart von 0,000001 Gramm Strychnin mit dem Ceroxydoxydul noch eine blaue, rasch in bleibend Gelblichroth übergehende Färbung.

Wie characteristisch diese Reaction für Strychnin ist, zeigt die folgende Uebersicht der Reactionen, welche Sonnenschein unter denselben Umständen mit organischen Basen durch das Ceroxydoxydul erhielt. Die Färbung nämlich war von

Brucin sofort orange, schlieslich hellgelb bleibend.
Morphin olivenbraun und braun bleibend.
Narkotin braun-kirschroth, allmählig bleibend weinroth werdend.
Chinin blassgelb.
Cinchonin farblos.
Thein farblos.
Veratrin röthlich braun.
Atropin missfarbig gelblichbraun.
Codein olivengrün, schliesslich braun.
Solanin gelb, dann bräunlich.
Emetin braun.
Coniin hellgelb.
Colchicin schön grün, dann schmutzig braun.
Anilin nur sehr langsam an den Rändern blau.

Piperin löst sich schon in der Schwefelsäure mit blutrother Farbe auf, die durch das Ceroxydoxydul dunkelbraun und fast schwarz wird.

Sonnenschein hat seine Versuche hierüber noch nicht nach allen Richtungen hin erschöpft und theilt daher Obiges nur erst vorläufig mit.

Strychninum hydrojodinicum. Die Erzeugung und Ausscheidung dieses schwer löslichen Strychninsalzes ist offenbar die Ursache einer Strychnin-Vergiftung gewesen, welche Bullock (Americ. Journ. of Pharmacie 3 Ser. XVIII, 309) warnend mittheilt.

Ein Arzt hatte nämlich eine Mischung von $1^1/_2$ Gran salzsaurem Strychnin, 6 Drachmen Liquor Ferri jodati und 18 Drachmen Ingbersyrup verordnet; die Arznei wird vorschriftsmässig ohne Nachtheil eingenommen, dann reiterirt und wieder ohne Nachtheil verschluckt, bis der Patient durch den letztem Löffel voll an Strychninvergiftung stirbt. Bei der dann vorgenommenen gerichtlichen Untersuchung darüber fand man in dem entleerten Arzneiglase an den Wänden kleine prismatische Krystalle und, anstatt nun diese chemisch zu prüfen, suchte man sie zu sammeln und durch die Form zu bestimmen, kam dabei aber zu keiner Entscheidung, weil die Krystalle bei dem Sammeln zerstört worden waren. Als man dann die Arznei in verschiedenen Apotheken machen liess, bekam man sie theils klar und theils mit darin umher schwimmenden Krystallen, welche nach der äusseren Form in einigen dieser Arzneimischungen als jodwasserstoffsaures Strychnin und in anderen als von Vornherein ungelöst gelassenes salzsaures Strychnin angenommen wurden. Der Tod war also durch Strychnin erfolgt, nicht dadurch, dass die verordnete Dosis zu gros war, wenn sie in dem Syrup gleichmässig gelöst geblieben wäre, sondern dadurch, dass das Strychninsalz sich mit dem Eisenjodür in Eisenchlorür und in jod-

wasserstoffsaures Strychnin umgesetzt und das letztere sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Krystallen abgesetzt hatte, so dass der Patient dasselbe mit dem letzten Löffel voll grösstentheils *auf einmal* bekam. Dass auch dieses schwerlösliche Strychninsalz höchst giftig ist, zeigt eine im vorigen Jahresbericht S. 521 mitgetheilte Erfahrung von Darby.

Bei dieser Gelegenheit will Bullock die Bemerkung gemacht haben, dass sich die Krystalle von jodwasserstoffsaurem Strychnin nur dann erzeugen und abscheiden, wenn man das salzsaure Strychnin in wenig Wasser löse, dann das Eisenjodür und nun den Ingbersyrup zufüge, dagegen nicht, selbst nicht nach einem 4tägigen Stehen, wenn man die salzsaure Strychninlösung zuert mit dem Ingbersyrup vermische und nun erst die Eisenjodürlösung zufüge. Unter diesen Umständen mag sich die Umsetzung des salzsauren Strychnins mit dem Eisenjodür wohl verzögern, aber darauf hin würde Ref. doch jeden Receptarius rathen, weder dieses Recept noch andere mit auch sonst zulässigen Dosen von giftigen Ingredienzen zu machen, wo andere mit verordnete Ingredienzen den giftigen Zusatz abscheiden oder in schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen überführen, in Folge dessen der Patient dieselben zuletzt mehr oder weniger angehäuft bekommen würde. Ein etwa angerathenes Umschütteln kann dem Uebelstande nur unvollkommen abhelfen, und es wird in allen solchen Fällen immer ein Streit darüber entstehen, ob der Arzt oder der Apotheker die Schuld trage.

6. *Brucinum*. Bekanntlich dient die Verwandlung des *Brucins* durch Salpetersäure in das schön rothe Kakothelin etc. (Jahresber. für 1854 S. 140) nicht bloss mehr zur Erkennung desselben, sondern umgekehrt ist sie auch zur Entdeckung der Salpetersäure mittelst Brucin (Jahresb. für 1863 S. 79) empfohlen worden. Inzwischen hat nun Luck (Zeitschrift für analyt. Chemie VIII, 406) durch eine Reihe von Prüfungen nachgewiesen, *einerseits* dass die sichere Nachweisung der Salpetersäure mittelst Brucin grosse Vorsicht erfordert und dass sie überhaupt an Sicherheit und Empfindlichkeit der mit Phenolschwefelsäure (Jahresb. für 1864 S. 128) nachsteht, und *anderseits* dass auch die Nachweisung des Brucins mittelst Salpetersäure leicht illusorisch werden kann.

Luck zeigt nämlich, dass auch die chlorige Säure das Brucin orangeroth färbt, zwar nicht allein, aber wenn man noch etwas Schwefelsäure hinzufügt, und dass die dann erzeugte orangerothe Färbung auf Zusatz von Zinnchlorür sofort verschwindet, während die rothe Farbe, welche die Salpetersäure mit Brucin hervorbringt, durch das Zinnchlorür (wie schon Merck vor vielen Jahren zeigte) in eine violette übergeht. Es ist also klar, dass wenn man mit Brucin sicher Salpetersäure nachweisen will, jedenfalls die nachfolgende violette Färbung durch Zinnchlorür mit hinzuziehen muss, eine Färbung, die aber auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Salpetersäure, wie z. B in Mineralwassern, sehr leicht misslingen kann und jedenfalls Abwesenheit von Chlorsäure voraussetzt.

Ist z. B. auch wirklich eine geringere Menge Salpetersäure vorhanden, diese aber an Basen gebunden, so dass sie für ihre Reaction auf Brucin frei gemacht werden muss, so kann ein wenig zu viel Schwefelsäure die erforderliche violette Färbung mit Zinnchlorür ganz vereiteln.

Die Reaction von bestimmt vorliegender Salpetersäure auf Brucin ist dagegen viel weniger solchen Unsicherheiten unterworfen, wenn man sie mit blosser Salpetersäure anstellt, und jedenfalls darf man sie nicht mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure vornehmen, weil die letztere Säure dann Ursache wird, warum die rothe Färbung durch Zinnchlorür nicht in Violett übergeht.

Die schön rothe und dann gleich gelbe Färbung, welche das Brucin in einer Lösung mit Schwefelsäure (Jahresb. für 1861 S. 146) durch Salpetersäure erfährt, ist nach Schönn (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 211) nicht die Folge der Bildung einer sogenannten Nitroverbindung, welche für die Salpetersäure characteristisch wäre, sondern sie betrifft nur eine allgemeine Oxydations-Erscheinung, welche man daher auch eben so gut durch Chlorwasser, Wasserstoffsuperoxyd, chlorsaures Kali, unterchlorigsaures Natron, Chromsäure, Kaliumeisencyanid und Platinchlorid hervorrufen kann, wenn man diese Körper vorsichtig und in kleinen Mengen anwendet. Lässt man auf einige Tropfen der Lösung des Brucins in Schwefelsäure einen Tropfen Kupferchlorid fallen, so entsteht ausser dem durch die Schwefelsäure erzeugten gelben Rande eine Rosafärbung. Dass den Färbungen gewisse Oxydationproducte zu Grunde liegen, folgt schon daraus, dass durch Zinnchlorür sogleich Entfärbung erfolgt.

7. *Hyoscyaminum*. Ueber das *Hyoscyamin* trage ich hier nach, was Höhn (S. 87 dieses Berichts) von dem bei der Behandlung der Bilsensamen an 3 Orten erhaltenen Portionen dieser Base in Rücksicht auf Eigenschaften und Zusammensetzung noch weiter angegeben hat.

In welcher Menge das Hyoscyamin aus den Bilsensamen erhalten wurde und wie dasselbe äusserlich beschaffen war, ist schon bei allen 3 Portionen angeführt worden. Auffallend ist dabei zunächst die bestimmte Angabe, dass es durchaus nicht krystallisirt zu erhalten sey, da es doch schon Geiger & Hesse, so wie nachher auch Tilden, Ludwig und Kemper (Jahresb. für 1866 S. 268) Kletzinsky (das. 270), Wadgymar (das. für 1867 S. 285) und Thorey (das. für 1869 S. 305), anscheinend ohne erhebliche Schwierigkeiten, aus Aether, Benzol und selbst aus Wasser in schönen sternförmig gruppirten Nadeln erhalten zu haben angeben. Inzwischen scheint das Hyoscyamin auch in einer amorphen Modification auftreten zu können, in welche Rennard (Jahresb. für 1867 S. 285) dasselbe ausschliesslich und unter gewissen Umständen auch Tilden und Thorey erhielten.

Das amorphe Hyoscyamin, welches Höhn bekam, betrachtet derselbe als rein, da die Eigenschaften desselben, welche er prüfte

und welche er nicht weiter specialisirt, mit den Angaben anderer Autoren darüber völlig übereinstimmend fand, und dasselbe auch eine ungemein starke Erweiterung der Pupille bewirkte. Die Angabe von Ludwig & Kemper, dass das Hyoscyamin nicht durch Platinchlorid gefällt werde, fand er jedoch nur in so fern richtig, dass dies der Fall ist, wenn man eine verdünnte Lösung anwendet, während eine concentrirte Lösung des Hyoscyamins durch Platinchlorid wohl gefällt wird. Die Platinchlorid-Verbindung ist mithin in Wasser ziemlich löslich.

Bei der Elementar-Analyse des bei +80° getrockneten Hyoscyamins wurden Zahlenwerthe erhalten, nach denen das Hyoscyamin nach der Formel $C^{36}H^{58}N^{2}O^{7}$ oder vielleicht $C^{36}H^{56}N^{2}O^{6}+HO$ zusammengesetzt ist. Aber damit stimmt keineswegs die gefundene Zusammensetzung der Goldchloridverbindung des Hyoscyamins $= C^{18}H^{40}NO^{6},HCl+AuCl^{3}$, mag man diese Formel verdoppeln oder obige halbiren, und wird diese Differenz auch nicht, wie Höhn annehmen zu können glaubt, durch Annahme eines Gehalts an Wasser in der Goldchloridverbindung beseitigt.

Indem Höhn dann die Formel $C^{36}H^{56}N^{2}O^{6}+HO$ für das Hyoscyamin adoptirt, glaubt er dasselbe als ein Atropin $=C^{34}H^{46}NO^{6}$ betrachten zu können, worin zwei H durch Methylammonium $=C^{2}H^{12}N$ ersetzt worden seyen, dass dasselbe also mit der Formel $C^{34}H^{44}(C^{2}H^{12}N)NO^{6}+HO$ ausgedrückt werden müsse, weil er fand, dass sich das Hyoscaymin beim anhaltenden Kochen mit starker Kalilauge, in Ammoniak, in eine flüchtige und dem Methylamin ähnlich riechende Base, in eine ölige und anscheinend zum Coniin in naher Beziehung stehende Base (welche beiden Basen aber nicht sicher festgestelt wurden), und in eine mit dem Kali in Verbindung tretende, in schönen weissen Nadeln krystallisirende Säure, verwandelt, die er nach der Formel $\dot{H}+C^{18}H^{16}O^{3}$ zusammengesetzt fand, woraus er zu folgern geneigt ist, dass diese Säure wohl Atropasäure $=\dot{H}+C^{18}H^{14}O^{3}$ (Jahresb. für 1866 S. 264) seyn werde und das Hyoscyamin sich somit dem Atropin ganz analog verhalte. Wie es sich damit nun auch genauer verhalten mag, so folgt nun daraus, dass sich das Hyoscyamin durch kaustisches Alkali nicht, wie Kletzinsky gefunden haben wollte, geradeauf in Ammoniak und in Santonin spaltet.

Die Zusammensetzung des Hyoscyamins haben übrigens Kletzinsky $=C^{30}H^{34}NO^{2}$ und Wadgymar $=C^{20}H^{32}N$ gefunden. Wessen Resultat ist nun richtig?

8. *Chininum.* Mit der Bezeichnung „Light Sulfate of Quinine, Manufactured bey Lord Bros., Ludgate Hill, London“ bekam Strehl (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 249) in Chicago ein anscheinend gutes

Chininum sulphuricum, welches aber bei der damit vorgenommenen Prüfung weder Chinin noch Schwefelsäure enthielt, sondern sich als salzsaures Cinchonin herausstellte, worin nur noch eine sehr geringe Menge von Chinchonidin zu erkennen war. Man

sucht also das in Chininfabriken abfallende und wenig verlangte Cinchonin immer noch als Chinin zu verwerthen, wo und wie weit es damit glücken will. Die von Strehl speciell angegebene Untersuchung, durch welche er zu jenem Resultat kam, halte ich nicht für nöthig hinzuzufügen.

Chininum sulphocarbolicum. In die Lage versetzt, das *sulphocarbolsaure Chinin* zu dispensiren, stellte Rademaker (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser, XVIII, 506) dasselbe sich selbst auf folgende Weise dar:

Er vermischte zunächst Carbolsäure und Schwefelsäurehydrat, um dadurch eine Mischung von Sulfocarbolsäure und freier Schwefelsäure (vgl. S. 301 dieses Berichts) zu erzeugen, sättigte dieselbe mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirte die Flüssigkeit ab, welche nun sulfocarbolsaures Bleioxyd enthielt, und zersetzte dieses mit Schwefelsaurem Chinin, um die nun erzeugte Lösung des sulphocarbolsauren Chinins von dem schwefelsauren Bleioxyd abzufiltriren und zu verdunsten (sollte es zur Vermeidung von einem etwaigen Bleigehalt nicht zweckmässiger seyn, die vorhin erwähnte rohe Mischung mit kohlensaurem Baryt zu sättigen und den in dem Filtrat enthaltenen sulphocarbolsauren Baryt mit einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Chinin zu zersetzen?)

Bei dem Verdunsten der Lösung des sulphocarbolsauren Chinins zeigten sich zwar einige wenige Krystalle, aber im Ganzen blieb doch eine völlig amorphe gallertartige Masse zurück. Auflösen derselben in Alkohol und freiwilliges Verdunsten ergab kein besseres Resultat, indem auch hier die wenigen gebildeten Krystalle aus der gelatinösen Masse nicht abgesondert werden konnten. Als dann Rademaker eine Mischung von 1 Theil Alkohol und 3 Theilen Wasser machte und darin nur so viel sulphocarbolsaures Chinin auflöste, dass ein Theelöffel voll von der Lösung 2 Grains enthielt, und dieselbe der freiwilligen Verdunstung überliess, zeigten sich erst nach 4 bis 5 Wochen kleine Krystallchen, welche allmälig in der Anzahl und Grösse zunahmen, ein schönes prismatisches Ansehen hatten, und sich bei der Prüfung als sulphocarbolsaures Chinin erwiesen. Nach etwa 2 Monaten war aber erst etwa $^1/_3$ des Salzes daraus angeschossen. Das Salz ist zwar in Wasser und Alkohol leicht löslich, aber nicht zerfliesslich.

3. Glucoside oder Glycoside.

Amygdalinum. Das bisher als ein characteristischer Bestandtheil der Amygdaleen und einzelnen Theile der nahestehenden Pomaceen gefundene *Amygdalin* ist nun von Ritthausen & Kreussler (Journ. für pract. Chemie N. F. II, 333) auch in einer Papilionacee, nämlich in dem Samen der gemeinen Wicke,. *Vicia sativa*, entdeckt worden, wenigstens gaben dieselben dadurch, dass sie die Samen pulverten, dass Pulver mit Wasser auszogen, den Auszug filtrirten, daraus einen Gehalt an Legumin mit Schwefelsäure aus-

fällten und das Filtrat destillirten, ein Destillat; worin Blausäure und Bittermandelöl bestimmt nachzuweisen waren. Versuche, das Amygdalin aus den Samen zu isoliren, hatten keinen Erfolg, aber Ritthausen & Kreussler folgern, dass der Erzeugung der Blausäure und des Bittermandelöls die Bildung von Amygdalin nothwendig vorangegangen seyn müsse; dasselbe kann in den Samen auch schon eben so, wie in den Kirschlorbeerblättern, während der Vegetation in Blausäure und Bittermandelöl zerfallen seyn und daher nicht mehr in den Samen als solches vorkommen.

Diese Beobachtung machten Ritthausen & Kreussler zuerst bei aus Attica in Griechenland hergekommenen Samen von der Vicia sativa, die Untersuchung der Samen von in Schlesien und bei Bonn gewachsenen Pflanzen ergaben jedoch ganz dasselbe Resultat. Der Standort scheint also diesen Gehalt nicht zu bedingen. In den Samen der Vicia sativa haben Ritthausen & Kreussler ferner einen neuen dem

Asparagin ähnlichen Körper gefunden, worauf ich bis auf Weiteres hier nur hinweisen kann.

Salicinum. Aus dem *Salicin* hat Schiff (Annal. der Chem. und Pharmac. CLIV, 1—39) eine Reihe von interessanten Derivaten oder Substitutionsproducten und darunter auch das schon im vorigen Jahresberichte S. 319 angeführte *Populin* hervorgebracht, deren Bedeutung jedoch noch so ganz ausser dem Bereiche der Pharmacie liegen, dass ich hier nur die Abhandlung darüber nachweisen zu dürfen glaube.

4. Eigenthümliche organische Körper.

Pepsinum. In Folge der bekannten raschen Verdauung der Vögel hat Dannecy (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Sér. XI, 403) mit der schleimigen Epidermis des Magens derselben (wahrscheinlich wohl der Hühner) Versuche angestellt und gefunden, dass die schleimige Masse, wenn man sie angemessen trocknet und pulverisirt, was beides leicht erreicht wird, das Pulver eben so verdauend wirkt, wie ein mit Stärke vermischtes Pepsin (Jahresb. für 1857 S. 141 und für 1865 S. 164) von Wiederkäuern.

Ein solches Präparat würde sich also leicht herstellen und angenehm anwenden lassen.

Elixiria Pepsini. Unter diesem Namen will ich hier die Pepsin-haltigen flüssigen Arzneiformen zusammenfassen, worüber Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 185) verschiedene Mittheilungen macht, und welchen die Prädicate Elixir und Essenz beigelegt worden sind. In Frankreich coursiren davon 3 Arten, welche Hager gemeinschaftlich

Elixir pepsinatum nennt, und für die er auch die Bereitungs-Vorschriften angibt, nämlich:

1. *Elixir de Pepsine digestive de Hottot-Boudault, exécuté d'apres la formule de Dr. L. Corvisart:*

R. Pepsini cum Acido lactico 3 Grmm.
Aquae destillatae 50 „
Syrupi Ribium rubr.
„ Sacchari *ana* 30 „
Spiritus Gari 40 „
Solve, misce et filtra.

2. *Elixir de Pepsine.* Pharmacie du Dr. Mialhe, Professeur aggregé à la Faculté de Médecine. Rue Favart 8. Place Boieldieu.

R. Pepsini amylacei 6 Grmm.
Aquae destillatae 24 „
Vini albi Luneliaci 45 „
Sacchari albi 30 „
Spirit. Vini (33%) 12 „
Solve, misce et filtra.

3. *Elixir digestif de Pepsine* de Grimault et Comp.:

R. Pepsini acidificati 2,5 Grmm.
Vini Gallici albi 60 „
Syrupi Sacchari 25 „
Spiritus Gari 25 „
Acidi muriatici dil.
Acidi citrici *ana* 1 „
Solve, misce et filtra.

Der *Spiritus Gari* wird nach dem Französischen Codex erhalten, wenn man 5 Grammen Aloe, 5 Grammen Safran, 2 Grammen Myrrhe, 20 Grammen Zimmet, 5 Grammen Nelken und 10 Grammen Muskatnüsse mit 5000 Grammen 80procentigem Alkohol 4 Tage lang maceriren lässt, dann 1 Liter Wasser zufügt und destillirt, bis kein Spiritus mehr mit übergeht. Derselbe wird auch „Alcoolat de Garus“ und „Esprit de Garus“ genannt. Unter *Vinum album Luneliaci* ist wohl „Muscat-Lunel“ zu verstehen. — An diese 3 Specialitäten schliesst Hager ferner die

4. *Pepsin-Essenz* von Schering an, ohne deren Bereitung anzugeben, welche derselbe (Schering) aber in seiner Fabrik (Berlin, Chausseestrasse No. 21) nach Liebreich's Angaben sehr wirksam und durchaus haltbar darstellt und zum Ankauf offerirt.

Hager hat nun diese 4 Präparate einer vergleichenden Prüfung auf ihre verdauende Kraft unterworfen, und zwar in der Weise, dass er 12,5 C.C. davon in ein geeignetes Glasgefäss brachte, in jedes derselben 1 Gramm durch Pressen zwischen Löschpapier von Feuchtigkeit gut befreites Blutfibrin einlegte und die Gefässe neben einander in ein Wasserbad stellte, dessen Temperatur zwischen 30 und 40° unterhalten wurde, und worin sie alle 15 Minuten einmal etwas geschüttelt wurden. Die verdauende Auflösung erfolgte dann in sehr ungleichen Zeiträumen: das Blutfibrin war nämlich in dem Schering'schen Liquor schon nach 45 Minuten völlig aufgelöst, in dem Mialhe'schen nach 2 Stunden erst zu 1/3 und in den beiden anderen sogar nur erst zu 1/5 aufgenommen. Diese

ungleich schwächere Wirkung glaubt Hager zum Theil wohl dem Alkohol zuschreiben zu müssen, von welchem die französischen Präparate 10 bis 12 Procent enthalten, was sich auch kund gab, als er die französischen Elixire mit $1/3$ ihres Volums Wasser verdünnte und dadurch den hindernden Einfluss des Alkohols verminderte. Sie wirkten dann allerdings etwas kräftiger auf das Blutfibrin, indem nun nach 4 Stunden von dem Blutfibrin das Präparat von Mialhe $5/6$, das Hottot'sche $2/3$ und das Grimault'sche $1/2$ aufgenommen hatte, aber Hager hat gewiss Recht, wenn er diesen französischen Fabrikaten eine sehr untergeordnete Bedeutung zuschreibt, das Schering'sche dagegen für unvergleichlich schön erklärt, indem es bei +30 bis 35° gerade $1/10$ seines Gewichts des durch Pressen zwischen Löschpapier gut von Feuchtigkeit befreiten Blutfibrins innerhalb 1 Stunde auflöst, womit zugleich eine einfache Prüfung auf seine richtige und gut erhaltene Beschaffenheit gegeben vorliegt.

Wenn man nun erwägt, dass diese Präparate für einen Preis verkauft werden, zufolge dessen 100 Cubic.-Centimeter von den französischen Präparaten $36\,1/3$ und von der Schering'schen Essenz nur $8\,1/3$ Sgr. kosten, so wird man von keiner Seite im Zweifel bleiben können, dem letzteren einen grossen Vorzug einzuräumen.

Hager ist ferner der Ansicht, dass ein hierher gehöriges Präparat, wenn es unter den angegebenen Umständen in 1 Stunde $1/10$ seines Gewichts Blutfibrin löse, *stark* und, wenn es nur $1/15$ löse, *schwach* genannt werden müsse, und dass Pharmacopoeen, wenn sie dasselbe einmal aufnehmen sollten, wenigstens die Forderung daran zu stellen haben würden, dass 12,5 Theile davon 1 Theil Blutfibrin in der erwähnten Art und Zeit lösen müssten, indem es dann zu medicinischen Zwecken als geeignet und genügend zu betrachten sey.

Endlich macht Hager noch darauf aufmerksam, dass ein solches Präparat, wenn es zur Conservirung stark mit Alkohol versetzt worden sey, mit der Hälfte seines Volums Wasser vor der Anwendung versetzt werden müsse. — Schering (Archiv der Pharmac. CXCIV, 162) nennt sein Präparat

Pepsinum solutum und macht einige Mittheilungen über die wichtige Bedeutung desselben als Arzneimittel.

Hierbei erinnere ich noch an das Elixir Pepsini compositum von Hager (Jahresber. für 1862 S. 169), wiewohl dasselbe nun wohl nicht weiter mehr berücksichtigt werden dürfte.

Pepsinum liquidum nennt Scheffer (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 97) eine einfach herzustellende, daher gewisse aber nicht nachtheilige fremde Körper enthaltende und mit einer zweckmässigen Menge von Salzsäure versetzte Lösung von Pepsin in Glycerin, welche wegen ihrer Wirksamkeit und Haltbarkeit alle Beachtung zu verdienen scheint.

Zur Bereitung derselben werden 6 Pfund der schleimigen Membran eines Schweinemagens fein gehackt, dann mit einer Mischung von 4 Pfund Glycerin, 4 Pints Wasser und 6 Unzen reiner Salz-

säure übergossen, 36 Stunden lang damit maceriren gelassen, colirt und der Rückstand so oft wiederholt mit 3 Pints Wasser 2 bis 3 Stunden lang macerirt und colirt, bis das abcolirte Liquidum insgesammt 10 Pints (1 Pinte im Volum = 20 Unzen) beträgt. Das so erhaltene Liquidum ist schleimig, sehr trübe und widrig riechend, klärt sich aber beim ruhigen Stehen in wenigen Tagen und, wird es nun von dem darin abgesetzten Schleim abfiltrirt, so erhält man es klar, schwach strohfarbig und von einem nur noch schwach widrigen Geruch. Das Präparat ist nun fertig.

Das so bereitete Pepsinum liquidum wirkt so kräftig, dass 1 Unze davon 1½ Drachme coagulirtes Eiweiss völlig aufzulösen vermag.

Für die Prüfung des Pepsins auf seine Verdauen bewirkende Kraft erklärt Scheffer das coagulirte Eiweiss für besser geeignet, wie alle anderen Proteinstoffe, und führt man dieselbe damit in der Weise aus, dass man das frisch coagulirte Eiweiss in kleine Würfel schneidet, in das Pepsin-Liquidum wirft und damit bei +100 bis 205° digerirt, wobei sich z. B. jene 1½ Drachmen coagulirtes Eiweiss in 1 Unze Pepsinum liquidum nach 4 bis 6 Stunden völlig aufgelöst hatten.

Scheffer prüfte dann in dieser Weise einige käufliche Sorten von trocknem und flüssigem Pepsin auf ihre Wirksamkeit vergleichend mit seinem Pepsinum liquidum und fand, dass 1 Unze von dem letzteren eben so stark wirkte, wie von

Boudaults's trocknem Pepsin 1 Drachme und 40 Grains,
Houghton's „ „ 9 Drachmen
Hawley's flüssigem Pepsin 4½ Unzen.

Einen Zusatz von Weingeist oder anderen spirituösen Flüssigkeiten zum Pepsin erklärt Scheffer für ganz zweckwidrig, weil der Alkohol dasselbe wie auch schon lange bekannt ist, in eine unwirksame Modification verwandelt, und daher betrachtet er auch einen *Vinum Pepsini* als ein nutzloses oder nur in Folge des Weins wirkendes Arzneimittel.

Will man den Pepsingeschmack ohne Nachtheil verbessern, so kann ein aromatischer Syrup gute Dienste leisten.

Die Bereitung einer Lösung des Pepsins in Glycerin ist übrigens nicht mehr neu, indem schon Wittich (Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie II, 193) gezeigt hat, wie man durch eine mehrtägige Maceration der zerkleinerten Magenschleimhaut von Schweinen oder Kaninchen mit Glycerin und Filtriren eine eben so haltbare als wirksame Verdauungsflüssigkeit darstellen kann.

5. Alkohole.

a. Vieratomige Alkohole.

Im Jahresberichte für 1865 S. 164 habe ich über das für diese Klasse von Alkoholen von Carius entdeckte Glied, den

Propylphycit = $C^6H^{16}O^8$ und die demselben angehörend sollende *Propylphycitsäure* = $C^6H^{10}O^9+HO$ eine kurze Nachweisung gegeben. Claus (Annal. der Chem. und Pharmc. CXLVI, 244) hatte dann zu zeigen gesucht, dass der Propylphycit nur der dem Glycerin angehörige Aldehyd, also der

Glycerinsäure-Aldehyd = $C^6H^{12}O^6$ sey, welcher hier als neu erscheint, und dass die Propylphycitsäure nur die davon derivirende und schon lange bekannte

Glycerinsäure = $C^6H^{10}O^7$ betreffe, wogegen dann Carius (Annal. der Chem. und Pharmacie CXLVII, 120) die Richtigkeit seiner Resultate zu vertheidigen suchte. Nun aber hat Claus (am angef. O. CLIII, 110) durch neue Versuche seine frühere Nachweisung in der Art bestätigt gefunden, dass wir den Propylphycit und die Propylphycitsäure bis auf Weiteres aus der Reihe der vieratomigen Alkohole streichen müssen, so dass darin nur der *Naphten-Alkohol* (Jahresb. für 1866 S. 286) noch stehen bleibt.

Uebrigens hat sich Carius (Annal. der Chemie und Pharmacie CLV, 50) noch einmal dagegen verwahrt, wenigstens mit der Erklärung, dass die fraglich gestellte Säure keine Glycerinsäure sey.

b. Dreiatomige Alkohole.

Pyroxylinum s. *Gossypium fulminans*. Für die sichere Erzielung einer zur Bereitung von Collodium geeigneten Schiesswolle ist nach Thompson (Americ. Journ. of Pharmacy 3. Ser XVIII, 114) eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure der von Schwefelsäure und Salpeter vorzuziehen, und glaubt er, dass das häufige Misrathen seinen Grund in der Anwendung von zu vieler Baumwolle gegenüber der Mischung habe; denn wenn es auch glücke, einmal 60 Gran Baumwolle mit 2 Unzen des Säure-Gemisches in gute Schiesswolle zu verwandeln, so soll man doch immer nur sicher gehen, wenn man halb so viel Baumwolle damit behandelt. Eben so kann man nach ihm wohl mal gute Schiesswolle in 1 Stunde erhalten, wenn man bei der Einwirkung die Temperatur der Masse auf +43°33 steigert, jedoch practischer ist es, dieselbe bei +17 bis +26° vor sich gehen und dafür etwa 12 Stunden lang fortdauern zu lassen, wobei es aber auch noch sehr wesentlich ist, dem Säuregemisch die gehörige Beschaffenheit und Stärke zu ertheilen, und fordert Thompson für diesen Endzweck eine Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht und eine Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht, und diese Säuren zu gleichen Gewichtsmengen mit einander zu vermischen.

In allemal 2 Unzen eines solchen Säuergemisches bringt man nun 30 Gran in bekannter Weise gereinigter Baumwolle bis zu einer völlig gleichmässigen Masse ein, bedeckt das Gefäss mit einer Glasplatte und lässt 12 Stunden lang bei +17 bis 26° ruhig stehen, vertheilt nun in Wasser, wäscht völlig aus etc.

Das Einbringen der 12 Stunden lang gestandenen Masse in Wasser muss aber auch noch so geschehen, dass dabei keine Erhitzung stattfindet, daher so, dass man allemal kleine Mengen davon nach einander möglichst rasch in vielem kalten Wasser vertheilt etc. — Mit der so erzieltem Schiesswolle wird nun immer gutes

Collodium simplex erhalten, wenn man davon allemal 6 Gran (oder je nach den Anforderungen mehr oder weniger) mit einer Mischung von 1 Unze reinem Aether und 1 Unze starkem Alkohol übergiesst, das Gefäss verschliesst und öfter einmal durchschüttelt, bis sie sich völlig darin gelöst hat.

Nach Mussgiller (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 145) verwenden Chirurgen das Collodium zu zweierlei Endzwecken an, nämlich zu Contractionen und zu Ueberdeckungen zum Schutz gegen den Einfluss der Luft, in Folge dessen ein im ersten Falle vortreffliches Collodium, im letzteren Falle sehr schädlich wirken würde, wie solches auch schon längst bekannt ist. Für den ersten Endzweck wäre demnach das erwähnte Collodium simplex, welches Mussgiller daher

Collodium contrahens nennt, in Anwendung zu bringen, während dasselbe für den letzten Endzweck einen Zusatz erhalten muss, der das bekannte Zusammenziehen des beim Verdunsten zurückbleibenden Häutchens verhindert, und dasselbe der Haut entsprechend biegsam macht, ohne sich von derselben leicht abzulösen. Die amerikanische Pharmacopoe nennt ein solches

Collodium flexile und lässt zur Erreichung der genannten Eigenschaften einen Zusatz von zugleich Canadabalsam und Ricinusöl machen. Ein solches Collodium ist bei uns schon lange unter dem Namem

Collodium elasticum bekannt (Jahresb. für 1852 S. 140.) Inzwischen ist der Zusatz des Canadalbalsams schon lange als unzweckmässig (Jahresb. für 1855 S. 120 und für 1865 S. 165) und der des Ricinusöls oder des Glycerins allein als vollkommen befriedigend erkannt worden, bei denen es sich nur um einen geeigneten Zusatz handelt, der sehr verschieden angegeben worden ist. Mussgiller empfiehlt nun nach seinen Erfahrungen dazu die folgende Bereitungsweise:

Man löst 86 Gran Ricinusöl (oder anstatt dessen 60 Gran Glycerin) in 1 Unze starkem Alkohol, setzt 3½ Unze reinen Aether hinzu, darauf 86 Gran Pyroxylin und schüttelt in einem verschlossenen Gefässe bis zur Lösung desselben. Sollten unaufgelöste Partikelchen bleiben, so lässt man diese sich darin absetzen und giesst nach einigen Tagen klar ab.

Das Product ist fast farblos, opalescirend, syrupförmig, und lässt beim Verflüchtigen etwa 9 Procent einer sehr biegsamen und an der Haut festhaftenden Masse zurück. Enthält dieses Präparat weniger als 5 Proc. Pyroxylin, so wirkt es zusammenziehender, als zweckmässig ist. Nach Mussgiller sollte ein nach obiger Vorschrift bereitetes Collodium elasticum (bekanntlich auch Collodium medicinale genannt) immer nur zur Bereitung von

Collodium kreosatum }
Collodium phenylatum } Jahresb. für 1867 S. 309
und, kann man wohl hinzufügen, allen anderen mit verschiedenen Arzneikörpern (Morphin, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Gerbsäure etc.) versetzten Collodium-Formen, insbesondere aber auch zur Bereitung des

Collodium cantharidatum verwendet werden, zu dessen Herstellung bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 168) schon mancherlei Vorschriften vorliegen, denen Mussgiller übrigens keine specielle neue anreiht, für welches dagegen Thompson (am angef. O. p. 116) die folgende empfiehlt:

Man durchfeuchtet 3 Unzen fein pulverisirter Canthariden mit 4 Drachmen starkem Alkohol, bringt die Masse in ein geeignetes und unten mit einem Kork verschlossenes Verdrängungsgefäss, fügt 4 Drachmen reinen Aether hinzu, verschliesst jenes auch oben und lässt 12 Stunden lang maceriren. Dann öffnet man das Gefäss und lässt eine aus gleichen Volumen bereitete Mischung von reinem Aether und starkem Alkohol deplacirend durchgehen, bis der abgetropfte Auszug 2 Unzen beträgt. Dann lässt man noch so viel von jener Mischung deplacirend durchgehen, bis das Percolat 1 Unze beträgt, lässt diese Portion freiwillig zur Trockne verdunsten und löst den Rückstand in jenen ersten 2 Unzen des Auszugs auf, fügt diesem nun 6 Gran des nach seiner Methode bereiteten Pyroxylins zu und schüttelt bis zu dessen Auflösung. Die Menge des Pyroxylins kann auch beliebig vermehrt oder vermindert werden. — Von einem Zusatz von Ricinusöl oder Glycerin ist hier nicht die Rede, der aber, wie leicht einzusehen, im zweckmässigen Verhältniss hinzugefügt werden kann.

Amylum. Im vorigen Jahresberichte S. 326 ist nach den Versuchen von Schützenberger & Naudin referirt worden, wie sich die *Stärke* in

Dextrin verwandelt, wenn man sie mit krystallisirender Essigsäure $= \dot{H} + C^4H^6O^3$ erhitzt. Musculus (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. X, 11 und XI, 451) hat nun gezeigt, dass ein davon sehr verschiedenes Resultat erhalten wird, wenn man die Stärke mit einer Mischung von 10 Theilen einer so starken Essigsäure und 1 Theil Wasser auf +100° erhitzt, indem sich dann aus der Reaction ergibt, dass die Stärke ein Conglomerat von mehreren isomerischen oder polymerischen organischen Complexen seyn muss, wie solches auch schon längst erkannt und zuletzt von Jessen (Jahresb. für 1868 S. 12) am deutlichsten mikroscopisch nachgewiesen worden ist, wiewohl nicht mit derselben chemischen Erklärung

Der Versuch gelingt am besten mit Kartoffelstärke, und hat man sie angemessen mit der etwas verdünnten Essigsäure auf +100° erhitzt, so ist das Product eine Masse, woraus Wasser hauptsächlich nur Traubenzucker, aber auch mehr oder weniger gewöhnliches, in Wasser lösliches Dextrin und in Wasser lösliche

Stärke (Jahresb. für 1868 S. 311) auflöst, und eine Masse ungelöst lässt, welche im Wesentlichen ein neuer Körper ist, den Musculus

Dextrinum insolubile nennt, gemengt mit einigen noch unverändert gebliebenen Stärkekörnchen und einem dem Zellstoff sich anschliessenden Körper. Nimmt man also an, dass die Reaction eigentlich nur in einer Spaltung der Stärke in Traubenzucker, unlösliches Dextrin und in den zellstoffartigen Körper bestehe, so geht dieselbe nicht ganz glatt vor sich, indem die anderen genannten Stoffe als secundäre Erzeugnisse erscheinen.

Wird die durch Erhitzen der Stärke mit Essigsäure erhaltene Masse mit kaltem Wasser erschöpft, so besteht der Rückstand aus Bruchstücken von den Stärkekörnern, welche ungeachtet der chemischen Veränderung ihre Organisation noch beibehalten haben, wodurch sich die Unlöslichkeit derselben leicht erklärt. In Masse sieht derselbe gelatinös aus, nimmt aber beim Trocknen eine hornartige Beschaffenheit an. Lässt man ihn mit einer Lösung von Diastas maceriren, so verwandelt sich das unlösliche Dextrin darin in Glucogen (Jahresb. für 1859 S. 136), das sich auflöst, während der zellstoffartige Körper ungelöst zurückbleibt. Dieser zellstoffartige Körper zeigt noch ganz die organisirte Struktur der Stärkekörner (Jahresb. für 1859 S. 8), dass er aber kein wahrer Zellstoff ist, folgt schon daraus, dass er sich durch Jod gelblich roth und später schön blau färbt, wogegen er viel mehr Aehnlichkeit mit der sogenannten Amyloidsubstanz besitzt, die sich bei gewissen Krankheiten im thierischen Organismus erzeugt.

Erhitzt man ferner das mit Wasser ausgelaugte Product von Stärke und Essigsäure 10 bis 12 Stunden lang mit Wasser auf +100°, so löst es sich darin auf, und verdunstet man die Lösung bis zur Trockne, so bildet der zerriebene Rückstand ein dem gewöhnlichen Dextrin ähnliches gelbliches Pulver; wird aber die erhaltene Lösung nur bis zur Syrupconsistenz verdunstet und dann kalt gestellt, so wird sie durch einen sich ausscheidenden Körper trübe, der aber suspendirt bleibt und sich nicht eher absetzt, als bis man das Liquidum mit vielem Wasser verdünnt, und dann kann man abfiltriren, auswaschen und trocknen, worauf er das neue

Unlösliche Dextrin im reinen Zustande ist. Dasselbe ist ein weisses Pulver, welches unter einem Mikroscop völlig homogen, amorph und strukturlos erscheint. Vom kalten Wasser wird dasselbe nicht gelöst, aber bei +50° löst es sich rasch darin auf und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder daraus ab, aber nach dem Verdunsten bis zur Trockne ist es in kaltem Wasser wieder unlöslich. Im trocknen Zustande färbt es sich durch Jod braunroth und in seiner Lösung violettroth.

Diese unlösliche Modification von Dextrin erzeugt sich auch bei der Zuckerbildung aus Stärke durch Diastas, und unterbricht man dieselbe bei dem Punkte, wo die Flüssigkeit durch Jod violett gefärbt wird, durch Filtration und Verdunsten des Filtrats bis zur Syrupsconsistenz, so verhält sich dieses Liquidum ebenso, wie

vorhin die syrupförmige Flüssigkeit von dem Product der Stärke mit Essigsäure, und man kann auf diese Weise beliebig grosse Mengen von dem unlöslichen Dextrin erzielen.

Bei einer Behandlung der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt sich dieses unlösliche Dextrin allerdings auch, aber nicht mit völlig gleichen Eigenschaften ausgestattet. Um es dabei zu erhalten, unterbricht man die Wirkung der Schwefelsäure sofort, wenn die Flüssigkeit durch Jod zwiebelroth gefärbt wird; dann sättigt man sie mit Kreide, filtrirt den Gyps ab, verdunstet bis zur Syrupdicke, filtrirt nochmals und stellt an einen kalten Ort, wo sich dann langsam das unlösliche Dextrin daraus absetzt und dasselbe wie oben gewonnen werden kann. Die Verschiedenheit des so erhaltenen unlöslichen Dextrins besteht nun darin, dass es unter einem Mikroscop als ein Haufwerk von sehr kleinen abgerundeten Körnern erscheint, welche in dem Syrup um so grösser werden, je länger sie darin verweilen, selbst bis zu dem Umfange von wahren Stärkekörnern. Diese Vergrösserung erfolgt auf die Weise, dass sich um die zuerst entstandenen kleineren eine concentrische Schicht nach der anderen erzeugt und ansetzt. Diese Körnchen sind in kaltem Wasser unlöslich, aber löslich in Wasser von +50°, und scheiden sich nach dem Erkalten nicht wieder ab, wohl aber, wenn man die Lösung bis zur Syrupconsistenz verdunstet und kühl stellt. Verdunstet man die Lösung bis zur Trockne, so bleibt das unlösliche Dextrin im Ansehen eben so beschaffen zurück, wie das mit Essigsäure und Diastas bereitete, aber es unterscheidet sich auch noch immer von demselben dadurch, dass es nach dem Ausscheiden aus einer syrupdicken Lösung in die erwähnten, aus concentrischen Schichten bestehenden Körner übergeht, so wie auch durch die Färbung mit Jod; das trockne Präparat färbt sich dadurch rein blau, die Lösung desselben dagegen weinroth bis zwiebelroth.

Das Rotationsvermögen des unlöslichen Dextrins ist dasselbe wie das von dem löslichen Dextrin.

Musculus folgert aus diesen seinen Erfahrungen, dass das unlösliche Dextrin keine metamerische Modification von der Stärke seyn könne, sondern dass die eigentliche Stärkematerie als unlösliches Dextrin minus Zucker betrachtet werden müsse, welcher letztere durch die Essigsäure davon abgetrennt werde.

Zuckerarten. Verhalten derselben gegen Brom. Die in den Jahresberichten für 1861 S. 169 und für 1862 S. 175 und 176 mitgetheilte Erfahrung von Hlasiwetz und Barth, wonach sowohl der Milchzucker als auch das Glycerin fähig sind, Brom chemisch zu binden und dasselbe an Silberoxyd wieder abzutreten, während der Sauerstoff des letzteren mit beiden Zuckerarten eine Säure erzeugt, ist von Hlasiwetz & Habermann (Annal. der Chem. und Pharmac. CLV, 120) auch bei anderen Zuckerarten studirt worden, nämlich beim Rohrzucker, Traubenzucker, Fruchtzucker, Sorbin und Phloroglucin, und es hat sich dabei heraus-

gestellt, dass sie derselben Verwandlung fähig sind, dass jedoch das Brom auf diese Zuckerarten zu heftig und tiefer eingreifend wirkt, dass aber Chlor, wiewohl langsamer, mit diesen Zuckerarten eine analoge Verbindung eingeht, aus welcher durch Wegnahme des Chlors mit Silberoxyd unter Eintritt des Sauerstoffs von demselben eine der Zusammensetzung des Zuckers entsprechende Säure erzeugt wird, welche dann 2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als der angewandte Zucker. Ich will hier eine kurze, auch den Milchzucker und das Glycerin mit einschliessende Uebersicht der Reactionen geben:

1. Rohrzucker $= C^{12}H^{20}O^{10}$ und Traubenzucker $= C^{12}H^{24}O^{12}$ geben eine Säure von der Formel $C^{12}H^{24}O^{14}$, welche

Gluconsäure genannt worden ist und bei deren Erzeugung der Rohrzucker offenbar 2 Atome Wasser aufnimmt und damit zuerst in Traubenzucker übergeht.

2. *Milchzucker* $= C^{12}H^{20}O^{10}$ liefert dagegen eine Säure von der Formel $= C^{12}H^{20}O^{12}$, welche jetzt

Lactonsäure genannt wird, während sie früher Isodiglycoläthylensäure genannt worden ist.

3. *Fruchtzucker* und *Sorbin*, beide $= C^{12}H^{24}O^{12}$ geben eine Säure von der Formel $C^{4}H^{6}O^{5}$, die lange bekannte

Glycolsäure, von der also 3 Atome aus allemal 1 Atom beider Zuckerarten entstehen.

4. *Glycerin* $= C^{6}H^{16}O^{6}$ gibt eine Säure von der Formel $C^{6}H^{10}O^{7}$, die lange bekannte

Glycerinsäure in der Art, wie in dem citirten Jahresberichte schon mitgetheilt worden ist.

5. *Phloroglucin* $= C^{12}H^{12}O^{6}$ liefert dagegen die sogenannte Dichloressigsäure $= C^{4}H^{2}Cl^{2}O^{3}$.

Die Einzelheiten darüber muss ich hier der Nachlese in der in der interessanten Abhandlung überlassen.

Saccharum canneum. Ueber die *Rübenzucker-Industrie* hat Böhnke-Reich eine interessante Monographie verfasst und im „Archiv der Pharmacie CXCII, 108—153“ mitgetheilt. Als Gegenstand der Technologie kann ich hier nur darauf hinweisen.

In einem *Rohzucker* des Handels hat Scheibler (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 369) einen Gehalt an *Dextrin* gefunden, zu dessen Aufsuchung er dadurch geführt wurde, dass der betreffende Zucker bei einer sorgfältigen Analyse auf den Gehalt an Wasser, Salzen und Rohrzucker stets Procentzahlen ergab, welche bei der Addition die Summe von 100 überschritten, wonach er völlig frei von Nichtzucker auftrat, was aber noch von keinem Rohzucker beobachtet worden war und daher als ganz unwahrscheinlich angesehen werden musste. Eine zunächst angenommene fehlerhafte Beschaffenheit des dabei angewandten Polarisations-Instruments erwies sich bei Prüfung desselben nicht als Ursache, und da die Fehling'sche alkalische Kupferlösung durch den Zucker

schwach reducirt wurde, so erschien das Resultat der Analyse noch räthselhafter, indem ein dadurch angedeuteter Gehalt an Traubenzucker oder Invertzucker die Polarisation vielmehr erniedrigen anstatt erhöhen müsste. Der stark rechtsdrehende Pektinzucker (Jahresber. für 1868 S. 16) konnte schon deswegen nicht vorhanden seyn, weil dann die Kupfer reducirende Kraft viel stärker hätte seyn müssen, als sie beobachtet wurde. Es musste daher ein anderer organischer rechtsdrehender Körper vorhanden seyn, und das dann in Folge dieser Verhältnisse vermuthete Dextrin hat Scheibler auch wirklich in dem Rohzucker auf folgende Weise erkannt:

Man löst etwa 13 Grammen des fraglichen Zucker in 50 C.C. Wasser und versetzt einen Theil der Lösung mit 90- bis 95procentigem Alkohol, welcher bei Gegenwart von nur $1/2$ Proc. Dextrin wenigstens eine milchige Trübung, von mehr dagegen eine entsprechende stärkere Trübung oder Fällung von Dextrin hervorbringen wird; einen anderen Theil der Zuckerlösung versetzt man mit einer Lösung von Jod in Wasser, welche eine wohl erkennbare weinrothe bis purpurrothe, zuweilen auch violette Färbung mit etwa vorhandenem Dextrin bewirkt.

Ausserdem benutzt man zur Erkennung des Dextrins den Geruch nach Brod, welchen dasselbe dem Rohzucker ertheilt; ferner den Umstand, dass absichtlich mit Dextrin versetzter Rohzucker sich immer viel schwieriger durch Bleiessig klären lässt oder leichter trübe Filtrate gibt, und endlich eine Betrachtung mit der Loupe, mit der man bei nicht genauer Mischung die feuchten, schleimigen und klebenden Klümpchen des Dextrins leicht unterscheidet, um sie dann auszulesen und durch Reactionen zu constatiren. Das hierdurch im Rohzucker nachgewiesene Dextrin kann wohl immer als absichtlich zugesetzt betrachtet werden.

Saccharum Uvarum. Bei Gelegenheit seiner Versuche über die Prüfung des Weins auf eine mit ihm vorgenommene Glucosirung, deren Resultate weiter unten im Artikel „Vinum" vorkommen werden, hat Schubert (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIII, 135) auch einige wichtige Erfahrungen über die Bestimmung des *Traubenzuckers* mit der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung (Jahresb. für 1868 S. 315) gemacht und mitgetheilt.

Unter den zur Bestimmung des Traubenzuckers angegebenen Methoden gibt zwar die vorhin citirte von Fehling am wenigsten variirende und für die gewöhnliche Praxis genügende Resultate, aber auf völlige wissenschaftliche Genauigkeit kann sie keinen Anspruch machen, und bei Gegenwart des so häufig daneben vorkommenden Dextrins kann man sie gar nicht anwenden, weil dasselbe (Jahresb. für 1863 S. 152) ebenfalls Kupferoxyd zu reduciren vermag. Man hat dann zwar das Dextrin vorher durch Alkohol abzuscheiden gesucht, aber Hoppe-Seyler hat in dem im Jahresberichte für 1866 S. 388 unter No. 6 aufgeführten Werke factisch nachgewiesen, dass die Abscheidung selbst mit absolutem Alkohol

keine vollständige ist. Bei dem Wein konnte daher keine Anwendung davon gemacht werden.

Die erste Veranlassung zu dieser Kupferprobe hat bekanntlich Trommer (Jahresb. für 1842 S. 336) gegeben, indem er fand, dass der Traubenzucker, wenn man dessen Lösung mit Kali und darauf mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, eine schön blaue Mischung liefert, aus welcher sich schon in der Kälte und sofort beim Erhitzen rothes Kupferoxydul abscheidet, und dass Dextrin. unter denselben Umständen diese Reduction auch wohl bewirke, aber erst beim Kochen und dann zu rothgelbem Kupferoxydulhydrat.

Hier erinnere ich daran, dass diese Reduction nachher für die Bestimmung des Traubenzuckers gehörig justirt und auch maassanalytisch eingerichtet worden ist, für welche letztere es erforderlich war, die aus Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd bestehende Probeflüssigkeit klar herzustellen, was Fehling dann durch einen Zusatz von Weinsäure erzielte.

Schubert glaubte nun, dass diese Kupferprobe, ganz in der Art von Trommer und ohne Weinsäure angestellt, doch wohl richtig seyn könne, allein als er ohne Rücksicht auf die Verhältnisse eine Lösung von Dextrin mit Kalilauge und dann mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzte, erfolgte auch schon in der Kälte die Ausscheidung von reducirtem Kupferoxyd, aber durch weitere Versuche fand er Trommer's Angabe doch richtig und auch zur Bestimmung von Traubenzucker neben Dextrin gut geeignet, und zwar durch genaue Befolgung gewisser Regeln, wie sie sich aus Folgendem ergeben.

Je energischer die Reduction verläuft, desto vollständiger ist das ausgeschiedene Kupferoxydul wasserfrei und in Folge dessen scharlachroth, krystallinisch, leicht abfiltrirbar und beim Trocknen unverändert bleibend, dagegen tritt das Oxydul um so mehr, je langsamer die Reduction, in Gestalt von voluminösen, daher orange- bis blass- oder schmutzig gelben Massen auf, ist in Folge dessen schwerer abfiltrirbar und wird beim Trocknen auch unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft grün.

Traubenzucker reducirt kräftiger wie Dextrin, und das durch das letztere ausgeschiedene Kupferoxydul ist gelb oder lehmfarbig, voluminös und wird beim Kochen zwar dichter, aber nie völlig roth.

Verschiedene organische Körper, wie die Weinsäure in der Fehling'schen Flüssigkeit oder wie der Farbstoff in Wein etc. erschweren die Reduction des Kupferoxyds so sehr, dass sie nur in der Wärme erfolgt.

Am vollständigsten erfolgt die Reduction, besonders bei Abwesenheit aller hinderlichen Körper, bei einem starken Ueberschuss von Kali, sie geschieht dann schon bei gewöhnlicher Temperatur und um so rascher, je grösser der Zusatz von Kali, und das sich ausscheidende Kupferoxydul ist wasserfrei und daher scharlachroth. In Bezug auf gleichzeitig vorhandenes Dextrin fand Schubert ferner noch Folgendes:

Bei einer gleichen Menge von vorhandenem Kali reducirt der Zucker in bedeutend kleinerer Menge wie Dextrin. Man darf indessen die Menge von Kali nicht zu gross nehmen, weil sonst auch schon das Dextrin in sehr kleiner Menge reducirend wirkt, anderseits aber auch nicht zu klein, weil der schon an sich mehrere Tage erfordernde Process sonst zu zeitraubend wird.

Enthält die Flüssigkeit nicht über $1^1/_2$ Proc. Dextrin, so darf der Zusatz von Kali 8 Proc. betragen, ohne dass das Dextrin auch Kupferoxyd reducirt, während der Zucker in weit geringerer Menge die Reduction schon in 3 bis 4 Tagen vollendet.

Die auf diese Erfahrungen zu gründende Prüfung auf Zucker neben Dextrin kann natürlich nicht maassanalytisch eingerichtet werden, sondern man muss ihn trocknen und wägen. Inzwischen knüpft Schubert an das jetzt allgemein übliche Titrirverfahren mit der Fehling'schen Kupferlösung die Bemerkung, dass Jedermann, der solche Titrirversuche ausgeführt hätte, erfahren haben werde, wie eine absolut genaue Austitrirung fast nie gelinge und die dadurch erzielten Resultate daher viel zu wünschen übrig liessen.

Die Quantität des feurig rothen, leicht abfiltrirbaren und dann zu wägenden Kupferoxyduls, welche eine bestimmte Menge von Zucker nach der hiernach modificirten Trommer'schen Methode liefert, ist von der Quantität des vorhandenen Kupferoxyds unabhängig, nimmt aber mit der Menge von Kali ab und zu. Bei einem Zusatz von 8 Proc. geschmolzenen Kalihydrats von dem Gewichte der Zuckerlösung liefert 1 Proc. Zucker genau sein gleiches Gewicht trocknes Kupferoxydul bei gewöhnlicher Temperatur, während dieselbe Menge von Zucker bei nur 2 Proc. Kali entsprechend auch nur $^1/_4$ ihres Gewichts Kupferoxydul liefert.

Soll nun nach diesen Thatsachen eine Nachweisung des Traubenzuckers neben Dextrin practisch ausgeführt werden, so beginnt man damit, aus der dazu vorliegenden Flüssigkeit 1) einen etwa vorhandenen Farbstoff daraus zu entfernen, was z. B. beim Wein schon durch eine kurze Digestion mit etwa $^1/_{10}$ ihres Gewichts Thierkohle und Filtriren gelingt, und darauf 2) den Gehalt an Dextrin mit Alkohol in so weit auszufällen, als damit möglich ist, und zu filtriren. Nun löst man in der Flüssigkeit 8 Proc. ihres Gewichts Kalihydrat und darauf so viel Kupfervitriol auf, als sich darin lösen will, filtrirt und stellt bei gewöhnlicher Temperatur ruhig. So oft dann die blaue Farbe verblasst, löst man darin wieder Kupfervitriol auf, aber jedesmal nicht mehr, als sich wirklich auflöst, weil sonst das reine Kupferoxydul mit Oxydhydrat gemengt und dadurch ein unrichtiges Resultat erhalten werden würde. Wenn sich dann nach mehreren Tagen kein wasserfreies und daher schön rothes Kupferoxydul mehr ausscheidet, wird dasselbe abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, gewogen und ein dem seinigen gleiches Gewicht Traubenzucker in Rechnung gebracht.

Das Verfahren ist also sehr einfach und so genau, wie vielleicht kein anderes, daher in gleicher Weise auch anwendbar für Flüssigkeiten, die kein Dextrin enthalten, und namentlich empfiehlt

sie Schubert für die Nachweisung und Bestimmung des Traubenzuckers im Harn, aber bei diesem kann die nöthige Enttärbung und die Entfernung des die Reduction des Kupfers völlig verhindernden Harnstoffs nicht durch Thierkohle bewirkt werden, wohl aber, wenn man den Harn abwechselnd mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und mit kohlensaurem Natron ausfällt und filtrirt, bis der anfänglich weisse Niederschlag durch das kohlensaure Natron gelblich zu werden anfängt. Da die Niederschläge jedesmal ausgewaschen werden müssen und die Flüssigkeit dadurch zu sehr verdünnt wird, so sättigt man den etwaigen Ueberschuss von kohlensaurem Natron darin völlig mit Essigsäure und verdunstet anfangs siedend, bis sie etwa noch doppelt so viel beträgt, als der angewandte Harn, aber von da an in niedrigerer Wärme, weil sie sich sonst wieder gelb bis braun färben würde, und schliesslich niemals so weit, dass Natronsalz auskrystallisiren könnte.

Löwe (Zeitschrift für analyt. Chemie IX, 20 und 224) hat gefunden, dass in der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung für die Bestimmung des Traubenzuckers das Glycerin nicht allein dasselbe leistet, wie die Weinsäure darin, sondern auch noch die Vortheile gewährt, dass man die Probeflüssigkeit, welche er *Glycerin-Kupferoxyd-Natron* nennt, schneller herstellen kann und dass dieselbe ohne Schimmelbildung und sonstige Zersetzung (Jahresb. für 1868 S. 315) anscheinend selbst im zerstreuten Tageslichte in grösserer Menge vorräthig gehalten werden kann.

Die Bereitung der Probeflüssigkeit geschieht einfach auf die Weise, dass man 16 Grammen Kupfervitriol in 64 Grammen Wasser auflöst, 80 Cub.-Centimeter einer Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht (nahe 112 Grammen) und hierauf 6 bis 8 Grammen *reines* Glycerin zufügt und durchschüttelt, bis sich alles gefällte Kupferoxydhydrat zu einer völlig klaren und tief lasurblauen Flüssigkeit aufgelöst hat. Diese Probeflüssigkeit ist dann richtig beschaffen, wenn sie sich nach dem Verdünnen mit $^2/_3$ ihres Volums Wasser nicht trübt, und wenn sie bei einem längeren Erhitzen unter Ausschluss von Kohlensäure nicht die geringste Ausscheidung giebt. In beiden Fällen würde es ihr sonst an Natronlauge oder an Glycerin fehlen. Selbstverständlich darf das angewandte Glycerin keinen Zucker oder sonst auf das Kupferoxyd reducirend wirkenden Körper enthalten. Für die maassanalytische Anwendung ertheilt man der Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser einen beliebigen bestimmten Titre.

Noch zweckmässiger hat es Löwe befunden, wenn man die Probeflüssigkeit ohne Beimischung von schwefelsaurem Natron mit einem auf folgende Weise dargestellten Kupferoxydhydrat bereitet. Man löst zerriebenen Kupfervitriol in Ammoniakliquor auf, versetzt die Lösung mit Natronlauge, bis sie eben anfängt sich stark zu trüben; das sich dann ausscheidende Kupferoxydhydrat ist dicht und hellblau, lässt sich leicht auswaschen und entspricht nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder höchstens bei +30° genau der Formel $\dot{C}u\dot{H}$.

Von diesem Hydrat vermischt man nun 6 Grammen mit 6 bis 8 Grammen Glycerin, verdünnt mit 50 C.C. Wasser, setzt 40 C.C. Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht (nahe 56 Grammen) hinzu, schüttelt bis zur Lösung und verdünnt bis zu 450 C.C. oder bis zu anderen beliebigen Titren.

Diese Glycerin-Kupferoxyd-Natronlösung wird übrigens eben so angewandt, wie die Fehling'sche.

Eine neue und anscheinend sehr werthvolle Methode, den Traubenzucker quantitativ zu bestimmen, ist auf Liebig's Veranlassung von Knapp (Annal. der Chem. und Pharmacie CLIV, 252) ermittelt und practisch anwendbar gemacht worden. Sie gründet sich darauf, dass der Traubenzucker aus einer mit Natronlauge versetzten Lösung von Cyanquecksilber metallisches Quecksilber ausscheidet, und die darüber angestellten Versuche haben ergeben, dass allemal 100 Milligrammen des wasserfreien Traubenzuckers aus 400 Milligrammen Cyanquecksilber in alkalischer Lösung das Quecksilber metallisch niederschlagen, und dass man dabei Siedhitze anwenden muss.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers in dieser Art wird, gleichwie die Fehling'sche titrirend ausgeführt, und löst man für die Probeflüssigkeit zu derselben 10 Grammen reines trocknes Cyanquecksilber in Wasser, setzt 100 Cubic.-Centimeter Natronlauge von 1,145 specif. Gewicht hinzu und verdünnt bis zu 1000 Cub.-Centimeter. Allemal 40 C.C. davon können dann also durch 100 Milligrammen Traubenzucker reducirt werden, welche daher dafür in Berechnung gebracht werden.

Die Zuckerlösung wird dazu so verdünnt gemacht, dass sie etwa $^1/_2$ Procent Zucker enthält.

Die Operation wird nun so angestellt, dass man z. B. 40 Cub.-Centm. von der Probeflüssigkeit in einem Porcellanschälchen zum Sieden erhitzt und nun die Zuckerlösung allmälig in immer kleinerer Menge hinzufügt, bis sich kein Quecksilber mehr ausscheidet, und um dieses richtig zu beurtheilen, bringt man von Zeit einen Tropfen von der Flüssigkeit in die Mitte des feinsten schwedischen Filtrirpapiers, womit man ein kleines Becherglas überbunden hat, worin sich möglichst starkes und freiwillig abdunstendes Schwefelammonium befindet, welches das Filtrirpapier imprägnirt und diesem die Eigenschaft ertheilt, einen darauf gebrachten Tropfen von der Flüssigkeit braun zu färben, so lange er noch Cyanquecksilber enthält. Man kann auch den Tropfen auf einen Streifen von dem Filtrirpapier bringen und dann $^1/_2$ Minute lang dicht darüber einen Tropfen Schwefelammonium halten, den man an das Ende eines Glasstabes angebracht hat. Findet dann keine Bräunung des Fleckens mehr statt, so kann man das Cyanquecksilber in so weit, als möglich, ausgefällt ansehen. Absolut scheint solches jedoch nicht möglich zu seyn, denn wenn der Tropfen auf dem Papier in dem Schwefelammonium auch, so lange er feucht ist, ganz farblos bleibt, so zeigte sich doch nach dem Trocknen ein bräunlicher Ring um ihn herum auf dem Papier, was davon

herrührt, dass schliesslich noch Spuren sowohl von Cyanquecksilber als auch von Traubenzucker unverwandelt übrigbleiben, die aber so gering sind, dass sie unberücksichtigt bleiben können, wenn man nur so lange fortfährt, bis der Tropfen auf dem Papier im feuchten Zustande durch das Schwefelammonium nicht mehr bräunlich wird, sondern ganz farblos bleibt. Um diesen Punkt möglichst genau zu erreichen, ist es auch nöthig, die Zuckerlösung anfangs wohl in ganzen, zuletzt aber nur in $^1/_{10}$ Cub.-Centimetern zuzufügen.

Die Menge von der Zuckerlösung, welche man dann zur Ausfällung der 40 Cub.-Centimeter Probeflüssigkeit verbraucht hat, enthält mithin 100 Milligrammen vom wasserfreien Traubenzucker, wonach die Berechnung für die ganze vorliegende Menge gemacht wird.

Durch vergleichende Versuche hat sich Knapp überzeugt, dass diese Methode in der Genauigkeit der von Fehling mit der alkalischen Kupferlösung nicht nachsteht. Sie hat daher vor dieser den Vorzug, dass sich die Probeflüssigkeit viel einfacher und leichter herstellen lässt, dass diese völlig unverändert aufbewahrt werden kann, dass etwa vorhandene fremde organische Stoffe auf die Reduction des Cyanquecksilbers keinen Einfluss ausüben und dass die Operation ungleich rascher auszuführen ist.

Die alkalische *Wismuthlösung* zur Bestimmung von Traubenzucker, namentlich im Harn (Jahresb. für 1867 S. 311), ist auch von Almén (Upsala Läkareförening's Förhandlingar IV, 219) bei häufigen Anwendungen als eben so bequem und zuverlässig wie auch haltbar befunden worden, mit der letzten angenehmen Eigenschaft ausgestattet jedoch nur dann, wenn man die Kalilauge durch Auflösen von Kali causticum fusum dazu bereitet, indem, wenn man sie mit Kali causticum purissimum verfertigt, das Reagens auch mit nicht zuckerhaltigem Harn eine schwarze Färbung hervorbringt, welche Almén von einem organischen, ebenfalls auf Wismuth reducirend wirkenden Körper ableitet, der durch den Alkohol, worin man das gewöhnliche kaustische Kali zur Reinigung aufgelöst hatte, hineingekommen ist. Demzufolge würde man das Reagens überhaupt sorgfältig von organischen Stoffen frei bereiten müssen, um Irrthümer damit zu vermeiden. Für den öfteren bequemen Gebrauch hält Almén das Reagens in einer gewöhnlichen Spritzflasche vorräthig und er macht darauf noch aufmerksam, dass, wenn man sie in Gläsern mit Glasstöpseln aufbewahrt, diese Stöpsel leicht festzusitzen kommen.

H. Reichardt (Wittstein's Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XIX, 384—398 und 503—516) hat die Verwandlungsproducte des Traubenzuckers durch den Einfluss alkalischer Basen untersucht, um die darüber vorliegenden unvollkommen gebliebenen Resultate von Malaguti, Peligot, Dumas, Mulder und Kawalier zu vervollständigen. Wir wissen schon lange, dass sich der Traubenzucker und alle damit isomerischen Glucosine (Jahresb. für 1858 S. 152) sehr leicht durch jene Agentien mit

mehreren (zum Theil dunkelgefärbten) Producten verändern, welche je nach der Behandlungsweise verschiedene seyn können, und welche sämmtlich amorph, leicht löslich und veränderlich sind, so dass eine dieselben alle umfassende Trennung und Untersuchung als eben so schwierig wie undankbar bezeichnet werden kann, und finden wir daher von den genannten Chemikern immer nur einzelne Producte aufgestellt, wie *Glucinsäure* (Kalizuckersäure), Ulminsäure, Melasinsäure, Ameisensäure und Aceton, und unter denselben wiederum nur die Glucinsäure einigermaassen als feststehend characterisirt. Auch ist es Reichardt nur gelungen, zwei Erzeugnisse zu isoliren und ausführlicher wie bisher zu characterisiren, nämlich die längst bekannte *Glucinsäure* $= C^{24}H^{32}O^{18}$ und eine neue Säure, die *Saccharumsäure* $= C^{14}H^{12}O^{8}$ genannt worden ist, welche sich unter gewissen Umständen aus dem Zucker durch den Einfluss von Baryt erzeugen, und zwar, wie schon Kawalier fand, ohne Betheiligung der Luft in Folge ihres Gehalts an Sauerstoff. Jene beiden Säuren, welche in dem Maasse ihrer Bildung den Baryt sättigen, müssen daher allein auf Kosten der Bestandtheile des Zuckers entstehen. Addirt man aber ihre Atome zusammen, so resultirt kein Kohlehydrat, wie ein solches der Zucker ist, sondern, wie beide Säuren auch für sich haben, eine mehr Sauerstoff einschliessende Formel, so dass noch ein oder mehrere andere sauerstoffärmere Körper daneben entstehen müssen, und vielleicht betheiligt sich überhaupt auch Wasser bei dem Zerfallen, sey es durch Assimilation oder durch Ausscheidung. E. Reichardt, der Bruder von H. Reichardt, hat in einem Nachtrage nun zwar den addirten Formeln der Glucinsäure und Saccharumsäure noch 1 Atom Aceton $= C^{6}H^{12}O^{2}$ zugelegt und dadurch die Formel $C^{44}H^{56}O^{28}$ erhalten, die zwar ein Kohlehydrat darstellt, aber auch kein Multiplum von dem Zucker seyn kann, so dass er auf eine solche Rechnung selbst keinen besonderen Werth legt.

Zur Erzielung der beiden genannten Säuren hat es H. Reichardt zweckmässig gefunden, wenn man 3 Atome Barythydrat und 2 Atome reinen Traubenzucker in möglichst wenig Wasser löst, beide Lösungen vermischt und ruhig stellt. Die Flüssigkeit färbt sich dann erst gelb und nach einigen Tagen braun, mit welcher Färbung auch die Bildung eines eben so gefärbten Niederschlags beginnt; erhitzt man nun bis zu $+80^{\circ}$, so färbt sie sich rasch intensiv braun unter reichlicher Abscheidung eines gelbbraunen Körpers, welcher nun eben so, wie die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, aber Kohlensäure hat sich dabei nicht erzeugt. Dasselbe Resultat wird rascher erhalten, wenn man 3 Atome krystallisirtes Barythydrat mit 2 Atomen Traubenzucker vermischt, die Mischung auf einem Wasserbade erhitzt, gerade bis die Masse unter heftigem Ausstossen von Wasserdämpfen dunkelbraun geworden ist (weil beim längeren Erhitzen die Melasinsäure als ein secundäres Product entstehen würde) und dieselbe dann in so viel Wasser löst, bis sich dadurch nichts mehr abscheidet.

Rohrzucker erfährt eine solche Reaction nicht (auch beim Schmelzen nicht?) und *Milchzucker* gibt mit Barytwasser eine Lösung, die sich erst bei +80° braun färbt, aber noch nichts absetzt, was erst bei +90° in geringem Maasse erfolgt. Wird aber krystallisirtes Barythydrat mit Milchzucker trocken erhitzt, so bringt der letztere unter heftigem Ausstossen von Wasserdämpfen dieselbe Reaction hervor.

Der unter den vorhin erwähnten Umständen erzeugte braune Niederschlag ist nun saccharumsaurer Baryt; man filtrirt ab, wäscht mit Wasser nach, zertheilt ihn in Wasser und setzt bis zur schwach sauren Reaction verdünnte Schwefelsäure hinzu, welche damit schwefelsauren Baryt und eine Lösung von saurem saccharumsauren Baryt erzeugt. Man filtrirt den ersteren weg, setzt Bleizucker bis zur völligen Ausfällung hinzu, filtrirt und wäscht den Niederschlag rasch ab und aus, zersetzt ihn in Wasser durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdunstet das Filtrat in sehr gelinder Wärme bis zur Trockne. Der Rückstand ist dann die verlangte

Saccharumsäure $= C^{14}H^{12}O^{8}$, welche die folgenden Eigenschaften besitzt: Sie bildet eine amorphe, braune, pulverisirbare Masse, die sich in höherer Temperatur als +80° leicht verändert und dabei vielleicht in die Melasinsäure übergeht. Sie enthält 3 Atome Hydratwasser $= C^{14}H^{12}O^{8} + 3HO$, schmeckt zusammenziehend, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nur wenig in Aether. Die Lösung in Wasser färbt sich an der Luft dunkler und setzt dann braune Flocken ab. Beim Erhitzen wird die Säure zerstört unter Ausstossen von sauren Dämpfen. Alkalien färben die Säure dunkler und geben damit beim Verdunsten braune Massen. Mit kohlensaurem Baryt und Kalk bildet die Saccharumsäure saure Salze unter Austreiben der Kohlensäure. Die Lösung der Saccharumsäure scheidet mit Barytwasser und Kalkwasser basische Salze ab, und wird durch eine Eisenoxydullösung nicht gefällt, aber beim Stehen an der Luft schwarz gefärbt, während Eisenchlorid darin schwarzen Niederschlag hervorbringt. Eine mit Alkali neutralisirte Lösung gibt mit Kupfervitriol einen graubraunen Niederschlag, der sich in vielem Wasser zu einer braunen, bei auffallendem Lichte grün schimmernden Flüssigkeit auflöst, welche langsam von selbst und rasch beim Erhitzen rothes Kupferoxydul abscheidet. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen grauen und salpetersaures Quecksilberoxyd einen graubraunen Niederschlag, und beide Fällungen lösen sich, wie auch die schon angeführte Verbindung mit Bleioxyd, in vielem Wasser, leichter aber bei einem Zusatz von Essigsäure. Salpetersaures Silberoxyd fällt graubraun und darauf findet Reduction von Silber statt. Brechweinstein fällt nur schwach und Leim gar nicht.

Reichardt hat ein *Barytsalz* $= \dot{B}a + C^{14}H^{12}O^{8} + 2HO$, ein *Kupfersalz* $= \dot{C}u^{2} + C^{14}H^{12}O^{8} + 4HO$ und zwei *Bleisalze* $= \dot{P}b^{2} + C^{14}H^{12}O^{8} + HO$ und $\dot{P}b^{3} + C^{14}H^{12}O^{8}$ dargestellt, genauer beschrieben und analysirt, die aber sämmtlich kein pharmaceutisches Interesse haben. — Die

Glucinsäure = $C^{24}H^{32}O^{18}$ wird aus der von dem saccharumsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit erhalten, wenn man dieselbe mit Essigsäure neutralisirt, dann mit Bleiessig so lange versetzt, als der Niederschlag noch gefärbt erscheint, filtrirt und nun mit Bleizucker unter Zusatz von Ammoniak glucinsaures Bleioxyd niederschlägt, welches darauf ausgewaschen, in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt ein Filtrat gibt, woraus die Säure beim Verdunsten zurückbleibt.. Ohne Zersetzung erhält man sie jedoch nur bei einer Verdunstung bei +40 bis 50° und möglichstem Ausschluss der Luft, indem sie schon in der Wasserbadhitze unter Ausstossung eines sauren Geruchs schwarz wird.

Reichardt erhielt die Säure in Gestalt eines dicken Syrups, der einem hellen frisch ausgelassenen Honig ähnlich aussah, aus der Luft sehr rasch Wasser anzog und dadurch dünner wurde. Alkohol löst sie sehr wenig und Aether noch weniger auf. Beim Erhitzen wird sie leicht zersetzt und verkohlt, mit einem den verbrennenden Kohlehydraten ähnlich riechenden Dampfe. Sie neutralisirt Alkalien und bildet damit amorphe und schwer trocken zu erhaltende Salze; das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten zunächst durch Abgabe von Ammoniak sauer, dann braun und schwarz. Aus kohlensauren Salzen treibt sie Kohlensäure aus. Sie löst Thonerde und, wie es scheint, die meisten Metalloxyde auf; ihre mit Alkali gesättigte Lösung wurde nur durch salpetersaures Quecksilberoxyd und Bleiessig gefällt, und die Niederschläge lösten sich in vielem Wasser und leicht auf Zusatz von Essigsäure. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen Niederschlag, der durch Reduction bald schwarz wird. Kupfersalze färben die Lösung grün, auf Zusatz von Alkali dunkelgrün, und dann scheidet sich beim Erwärmen ein blaugrüner Niederschlag ab, aus dem bald Kupferoxydul hervorgeht. Sättigt man sie mit Kreide und verdunstet man die Lösung bis zur Syrupdicke, so zerfällt sie nach

$$C^{24}H^{32}O^{18} = \begin{cases} \overline{C^{18}H^{16}O^{8}} \\ C^{4}H^{6}O^{3} \\ C^{2}H^{2}O^{3} \\ 4HO \end{cases}$$

geradeauf in 4 Atome Wasser, 1 Atom Ameisensäure, 1 Atom Essigsäure und in 1 Atom

Apoglucinsäure = $C^{18}H^{16}O^{8}$, eine braune leicht lösliche Säure, welche schon von Mulder dargestellt worden ist.

Im Uebrigen hat Reichardt die Salze der Glucinsäure mit Baryt, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Bleioxyd dargestellt, beschrieben und analysirt, worauf ich hier hinweisen muss, da sie noch kein pharmaceutisches Interesse besitzen.

Invertzucker. Bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 153 u. 1868 S. 319) versteht man darunter ein aus dem um 73°,8 rechts rotirenden Rohrzucker durch verschiedene Einflüsse und insbesondere durch Säuren erzeugtes Gemisch oder Verbindung von dem um 57°,6 ebenfalls rechts rotirenden *Traubenzucker* (Glucose, Rechts-

traubenzucker) und dem um 106° links rotirenden *Fruchtzucker* (Linksfruchtzucker), nach den Angaben von Dubrunfaut zu gleichen Atomen, welche Mischung oder Verbindung ein Rotationsvermögen von 26° nach Links besitzt, und welche im Wesentlichen den Honig betrifft, auch sonst häufig in süssen Pflanzensäften vorkommt. In Folge des starken Drehungsvermögens, welches der Fruchtzucker besitzt, konnte die Rotation des Traubenzuckers bei gleichen Atomgewichten natürlich nicht allein schon ganz neutralisirt seyn, sondern auch das Gemisch oder Verbindung beider, d. h. der Invertzucker noch eine Drehung nach Links, wie erwähnt, von 26° ausweisen.

Nach neuen Versuchen von Maumené (Compt. rend. LXIX, 1008) besteht nun aber der Invertzucker nur aus 12,14 Procent Traubenzucker und 87,86 Proc. Fruchtzucker, wonach der letztere also mehr als 7 Mal so viel betragen würde, als gleichen Atomen beider Zuckerarten entspricht.

Zu dieser Nachweisung behandelte Maumené ganz reinen Candiszucker (Rohrzucker) mit einer geeigneten Menge von Salzsäure bis zur völligen Inversion (wodurch nach Dubrunfaut nun aus $2C^{12}H^{22}O^{11}+2HO$ der Invertzucker $= C^{12}H^{24}O^{12}+C^{12}H^{24}O^{12}$ als ein Complex von 1 Atom Traubenzucker und 1 Atom Fruchtzucker hätte hervorgehen müssen). Aus der Flüssigkeit wurde nun die Salzsäure durch Silberoxyd weggenommen und dieselbe verdunstet, wobei eine dicke klare hellgelbe Masse zurückblieb, welche vollkommen dem aus den Waben der Bienen eben ausfliessenden Honig ähnlich war, wie dieser allmälig krystallinischen Traubenzucker absetzte, und welche Maumené nun für den wahren Invertzucker erklärt.

Die Scheidung des Traubenzuckers von dem Fruchtzucker bewirkte Maumené durch Verwandlung des ersteren mit Chlornatrium in die bekannte so schön krystallisirende Verbindung $= C^{12}H^{24}O^{12}+2NaCl+2HO$ und Berechnung nach der erhaltenen Menge von dieser Verbindung. Maumené glaubt behaupten zu dürfen, dass auf diese Weise Traubenzucker und Fruchtzucker völlig von einander getrennt und die relativen Gewichtsverhältnisse genau bestimmt werden könnten, wenn man nur sorgfältig operire, und auf diese Weise fand er das relative Verhältniss derselben in dem künstlichen Invertzucker wie angegeben = 12,14 : 87,86.

Dubrunfaut (Compt. rend. LXIX, 1366) sucht darauf seine frühere Angabe, nach welcher der Invertzucker aus Trauben- und Fruchtzucker zu gleichen Atomen besteht, entschieden zu behaupten und nachzuweisen, wie man zu diesem Resultate gelangt, wenn man den Invertzucker mit Kalk behandelt, womit der Traubenzucker eine in Wasser lösliche und der Fruchtzucker eine darin unlösliche Verbindung bildet, wie man also dadurch beide Zuckerarten genau von einander trennen und ihre relative Gewichtsmenge sicher bestimmen kann.

Maumené (Compt. rend. LXX, 53) erklärt das Trennungs-Verfahren von Dubrunfaut für nicht genau, indem er die Ver-

bindung des Fruchtzuckers mit Kalk als nicht unlöslich in Wasser gefunden haben will. Im Uebrigen erklärt er den Invertzucker für ein variabeles Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker, welche Sorgfalt man auch auf die Herstellung verwandt haben möge. — Wie es scheint, so weicht das von ihm gefundene Verhältniss zwischen beiden Zuckerarten doch wohl gar zu sehr von dem wahren ab.

Mel crudum. Einen vom Apotheker Meyer zu Putlitz direct aus der Schweiz bezogenen *Tafelhonig* fand Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 241) sehr stark mit Stärkesyrup (Dextrinsyrup) verfälscht.

Dieser Honig war in Betreff der Farbe und Consistenz so wie des Geruchs und Geschmacks völlig befriedigend. Er war auch ziemlich durchsichtig, machte sich aber dadurch verdächtig, dass er selbst nach mehr als 9 Monaten noch keine Miene machte, krystallinisch zu erstarren. Wurde er mit Wasser verdünnt und filtrirt, so gab das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Chlorbarium starke Reactionen auf Kalk und auf Schwefelsäure, mithin auf einen bedeutenden Gehalt an Gyps, den bekannten Verräther des Stärkesyrups. Mittelst eines Mikroscops erkannte Hager in dem Honig reichlich Pollenkörner und auch wenige zerrissene Stärkekörner, die sich durch Jod violett färbten. Der Tafelhonig war also Bienenhonig, aber stark mit Stärkesyrup verfälscht. Diese Verfälschung ist zwar keine neue, aber merkwürdig, dass sie noch geübt wird (Jahresb. für 1855 S. 123 und für 1859 S. 139). — In der Schweiz und in Frankreich füttert man selbst Bienen mit sogenanntem Malzzucker (Jahresb. für 1868 S. 320).

Glycerinum. Die allgemeine Angabe, dass sich das *Glycerin* in Chloroform auflöse, muss auf einem Irrthum beruhen, denn Draper (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXVI, 477) hat es darin so wohl in der Kälte als auch in der Wärme absolut unlöslich befunden.

Maisch (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 515) hat ferner das Verhalten des Glycerins gegen Thierleim untersucht und gefunden, dass das Glycerin den Leim durchdringt, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme, ihn dann allmälig auflöst und in der Wärme so reichlich, dass die Lösung beim Erkalten gelatinirt, und geht die Lösung ungleich rascher vor sich, wenn man den Leim vorher in Wasser hat aufquellen lassen, und dann beim Erhitzen selbst eben so rasch wie in Wasser.

Legt man in Wasser aufgequollenen Leim in Glycerin, so schrumpft er darin nicht zusammen, woraus folgt, dass das Glycerin ihm kein Wasser entzieht.

Bekanntlich kann das *Glycerin* $=C^6H^{16}O^6$ ein, zwei und drei Atome Wasser verlieren und an deren Stelle 1, 2 und 3 Atome von Säure aufnehmen und damit 3 Säureäther erzeugen. Nun fin-

det es Henry (Compt. rend. LXX, 164) auffallend, dass diese Aether mit Salpetersäure noch nicht sämmtlich erhalten wären, sondern nur der eine davon, worin 3 Atome Wasser gegen 3 Atome Salpetersäure ausgewechselt worden wären, und welcher das bekannte

Nitroglycerinum (Glonoin) = $C^6H^{10}O^3+3NO^5$ betreffe, und er sucht dieses dadurch zu erklären, dass die Salpetersäure sogleich eine vollständige Auswechselung der 3 Wasseratome hervorbringe. Es scheint ihm also noch nicht bekannt gewesen zu seyn, dass De Vry (Jahresb. f. 1855 S. 136) schon vor 15 Jahren eine zweite, der Formel $C^6H^{12}O^4+2NO^5$ entsprechende Verbindung dargestellt hat, woraus folgt, dass es sich für die Bereitung der niederen Verbindungen nur um die Umstände handelt, unter welchen man die Salpetersäure auf das Glycerin einwirken lässt. Unter günstigen Umständen dürfte daher sich auch wohl die allerdings noch unbekannte Verbindung = $C^6H^{14}O^5+NO^5$ herstellen lassen, namentlich wenn man überschüssiges Glycerin und starke Abkühlung anwenden würde.

Dagegen glückte es Henry den beiden niederen Verbindungen entsprechende chlorhaltige Aether aus dem Monochlorhydrin und Dichlorhydrin mit Salpetersäure und Schwefelsäure darzustellen, welche beide dem gewöhnlichen Nitroglycerin ähnlich, aber viel weniger gefährlich zu handhaben sind, über die jedoch ein specielleres Referat nicht hierher gehört.

Schottländer (Annal. der Chem. und Pharmac. CLV, 230) hat ferner gefunden, dass eine Lösung von Glycerin, wenn man sie mit Natronlauge und darauf mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt, sich tief blutroth oder violettroth färbt und nach Verdünnung mit Wasser beim Erhitzen unter Abscheidung eines schwarzbraunen Niederschlags wieder entfärbt, aber auch, wenn man Glycerin von 1,25 bis 1,26 specif. Gewicht mit so viel reiner Natronlauge von 1,36 bis 1,38 specif. Gewicht versetzt, dass in der Mischung gleiche Atomgewichte Glycerin = 1150,6 und Natronhydrat = 500 vorhanden sind, zum Sieden erhitzt und eine heisse concentrirte Lösung von übermangansaurem Kali zufügt, einen *scharlachrothen Niederschlag* und eine *violettrothe Flüssigkeit*, hervorbringt. Schottländer hat den rothen Niederschlag analysirt und gefunden, dass er als ein Glycerin betrachtet werden muss, worin 3 Atome Wasser durch 1 Atom Natron und 1 Atom Manganoxyd ausgewechselt worden sind, mithin = $C^6H^{10}O^3+NaO+MnO^3$, und er nennt ihn daher

Diglycerin-Natrium-Manganit oder *glycerinmanganigsaures Natrium*. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften:

Er ist feucht eine lebhaft scharlachrothe, getrocknet blass gelblichrothe Masse, die durch gelinden Druck zu einem höchst lockeren, sehr leicht verstäubenden, an Glaswänden sehr anhaftenden, schwach fett glänzenden und wie Talk sich fettig anzufühlenden Pulver zerfällt. Er schmeckt alkalisch und etwas schrumpfend. Beim Erhitzen zersetzt er sich bei +170° plötzlich mit heftiger Entbindung von brenzlich riechenden Dämpfen und Umher-

schläudern eines Theils davon, während ein dunkel graubraunes Gemenge von kohlensaurem und oxalsaurem Natron, Manganoxyd und kohliger Materie zurückbleibt. Berührt man den Körper mit einem glühenden Gegenstande an einem Punkte, so verglimmt er von da aus durch seine ganze Masse hindurch unter ähnlichen Producten. An der Luft wird er bald graubraun, dann schwarzbraun und schliesslich in eine schmierige Masse verwandelt.

Kaltes Wasser löst den Körper mit gelbrother Farbe, aber die Lösung fängt schon nach wenigen Minuten an, Mangansuperoxydhydrat abzusetzen, und nach 24 Stunden enthält die entfärbte Flüssigkeit nur noch Natron und regenerirtes Glycerin. Die bei der Erzeugung dieses Körpers enstehende violettrothe Flüssigkeit ist nur eine Lösung desselben in Wasser, und verhält sich eben so, wie jene.

Von Alkohol, Aether, Essigäther und Chloroform wird dieser Körper nicht aufgelöst, dagegen leicht von Glycerin und die Lösung darin setzt auch, wie wohl sehr langsam, Mangansuperoxyd ab; sie hat eine blutrothe Farbe, und Alkohol scheidet den Körper daraus wieder ab, aber grösstentheils zersetzt. Mit salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul gibt die blutrothe Lösung hell- bis dunkelbraune Fällungen.

Von verdünnter *Schwefelsäure* wird der Körper mit rother Farbe aufgelöst und aus der Lösung setzt sich gleichfalls bald Mangansuperoxyd ab. *Salpetersäure* bildet damit unter Gasentwickelung eine farblose Lösung. *Salzsäure* bildet damit eine schwarzbraune Lösung, welche dann unter Entwickelung von Chlorgas farblos wird. *Schweflige Säure* löst den Körper mit Gasentwickelung ohne Farbe auf. *Oxalsäure* löst ihn unter starker Entwickelung von Kohlensäure auf, die Lösung ist gelb, später weinroth, unter Abscheidung von weissem krystallinischen oxalsauren Manganoxydul.

In ähnlicher Weise hat Schottländer auch einen *Triglycerin-Strontium-Manganit* dargestellt und beschrieben.

Pinguedines. Fette.

Cera apiaria. Bei einer ihm übertragenen Prüfung einer Probe von *Bienenwachs* auf Paraffin bespricht Siersch (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 119) mehrere neuere der dazu angegebenen Methoden, nämlich die von Laudolt (Jahresb. f. 1861 S. 178), von Liés-Bodart (das. für 1866 S. 321) und von Wagner (das. für 1867 S. 321), und er fand die von Wagner eben so bequem und einfach wie hinreichend genau, aber allein noch nicht befriedigend, wenn man sicher wissen will, ob der beigeschmolzene und das specifische Gewicht erniedrigende Körper auch wirklich Paraffin ist.

Das zur Prüfung vorliegende Wachs hatte nämlich ein specif. Gewicht, in Folge dessen dasselbe nach Wagner's Tabelle 20 bis

21 Procent Paraffin enthalten würde, und um dieses zu constatiren, behandelte er eine abgewogene Menge desselben Wachses in angemessener Art mit warmem Petroleumäther (worin, wie Hager — Jahresb. für 1869 S. 344 — gefunden hat, das echte Wachs kaum, das Paraffin dagegen leicht löslich ist) und erhitzte die bei der Verdunstung des Petroleumäthers zurückgebliebene Masse mit der 5- bis 8fachen Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure auf +120 bis 130°, um so nach Laudolt's Verfahren etwa mit gefolgtes Wachs zu zerstören. Die Verkohlung desselben erfolgte sehr rasch und nach kurzem Erhitzen entwickelten sich keine Gasblasen mehr. Beim Erkalten erschien dann auf der Oberfläche ein Kuchen von Paraffin, den er abnahm, auswusch und zur völligen Zerstörung von Wachsresten noch einmal in gleicher Art mit weniger Schwefelsäure behandelte. Als er das so abgeschiedene Paraffin nun noch mit Kalilauge gekocht, dann ausgewaschen und getrocknet hatte, war es vollkommen rein, und es betrug jetzt nur 17,5 Proc. von dem geprüften Wachs, mithin etwa 2,5 Proc. weniger, wie das spec. Gewicht ausgewiesen hatte. — Vielleicht enthielt das zur Verfälschung angewandte Paraffin aber auch wohl fremde Körper, die durch die Schwefelsäure mit zerstört wurden, oder von dem Petroleumäther nicht mit ausgezogen worden waren? Ob ferner die von Hager angegebene Behandlung des Wachses mit concentrirter Kalilauge vor der mit Petroleumäther nicht ein noch besseres Resultat gegeben haben würde, ist noch nachzuprüfen.

Schliesslich erklärt es Siersch für selbstverständlich, dass einer solchen Prüfung immer die auf Talg, Stearinsäure, Harz etc. vorangehen müsse, da auch die ersteren das specif. Gewicht des Wachses erniedrigten.

Gleichwie Hager (Jahresb. für 1869 S. 345) findet nach Roussin (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. XI, 416) das specifische Gewicht anwendbar, um eine Verfälschung des Bienenwachses mit *japanischem Wachs* zu erfahren, indem das erstere ein specifisches Gewicht von 0,966 bis höchstens 0,969 besitze, während nach Hager das japanische Wachs von 0,99 bis 1,012 specif. Gewicht hat und folglich das des Bienenwachses in dem Grade seiner Beimischung erhöhen muss). Ein ihm vorliegendes Wachs hatte 0,988 bis 990 specif. Gewicht (woraus wohl auf eine Verfälschung mit japanischem Wachs, aber nicht auf die Menge desselben geschlossen werden konnte) und um nun dieses japanische Wachs, welches bekanntlich Palmitin ist, sicher nachzuweisen, kochte er das Wachs eine kurze Zeitlang mit kaustischer Kalilauge, wodurch bekanntlich das echte Wachs noch nicht verändert, das japanische Wachs dagegen schon verseift wird. Als er dann nach dem Erkalten die wässrige Flüssigkeit abgoss und mit einer Säure versetzte, schied sich Palmitinsäure ab. Die Prüfung des specif. Gewichts kann also nur als ein Vorversuch angesehen werden, zumal, wie Jeannel bei einer Discussion darüber ganz richtig bemerkte, das Wachs gleichzeitig mit japanischem Wachs und Talg verfälscht seyn kann, wobei der letztere das specif. Gewicht wieder erniedrigt, was das

erstere erhöht hatte, selbst genau bis zu dem specif. Gewichte des echten Wachses.

Gobley hielt dann die Bestimmung des Schmelzpunktes für eine bequeme Prüfungsmethode des Bienenwachses auf japanisches Wachs, welche aber Buignet für sehr unsicher erklärte, indem die vegetabilischen Wachsarten einen von +35 bis 83° variirenden Schmelzpunkt ausgewiesen hätten.

Kletzinsky (Archiv der Pharmac. CXCII, 260) glaubt in einer kalt gesättigten Lösung von Borax in Wasser ein brauchbares Mittel zur Prüfung des Bienenwachses auf japanisches Wachs gefunden zu haben. Man soll das Wachs damit in einer Proberöhre (wie lange?) kochen und dann ruhig erkalten lassen: ist das Wachs rein, so soll sich die Boraxlösung nur wenig trübe abscheiden und das erstarrte Wachs als ein fester Kuchen oben darauf schwimmen; behandelt man ebenso das japanische Wachs, so soll sich eine weissliche, undurchsichtige und so dauerhafte Wachsmilch bilden, dass sie selbst zum Imprägniren vieler Stoffe mit Wachs angewendet werden kann. Kocht man endlich ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Bienenwachs und japanischem Wachs, so soll sich ein verhältnissmässig kleinerer Wachskuchen abscheiden und die Boraxlösung entsprechend mehr oder weniger milchig zeigen.

Im Uebrigen soll man zur Erkennung noch folgende Differenzen in Anwendung bringen:

Bienenwachs hat 0,98 und *japanisches Wachs* dagegen 0,97 spec. Gewicht (darin weicht Kletzinsky sowohl von Hager als auch Roussin sehr ab.

Bienenwachs schmilzt bei +60—70° und siedet bei +280°, das *japanische Wachs* schmilzt dagegen schon bei +40—50° und siedet bei +250°.

Bienenwachs gibt an kalten 90volumprocentigen Alkohol 5 Procent Cerolein, das *japanische Wachs* dagegen gar nichts ab.

Bienenwachs gibt an siedenden 90volumprocentigen Alkohol 70 Proc. palmitinsaures Melissyloxyd (Cerin) ab, während *japanisches Wachs* (palmitinsaures Lipyloxyd) sich ganz darin auflöst.

Bienenwachs lässt somit in dem heissen Alkohol 25 Proc. Cerotinsäure (Myricin) zurück, das *japanische Wachs* dagegen gar nichts.

Ein Wachs also, welches specifisch leichter ist als 0,98, noch unter +60° flüssig bleibt, von welchem siedender 90procentiger Alkohol mehr als 75 Proc. auflöst, und welches mit der Boraxlösung eine Wachsmilch erzeugt, soll entschieden als mit japanischem Wachs verfälscht angesehen werden.

Die Prüfung des Wachses auf japanisches Wachs mit Borax gehört übrigens Hager an (Jahresb. für 1860 S. 173).

Das im vorigen Jahresberichte S. 344 gebrandmarkte Wachs, welches damals von O. Marggraf im Plauenschen Voigtlande stark mit Paraffin verfälscht in pharmaceutischen Zeitschriften zum Kauf angeboten wurde, scheint derselbe, wie Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 209) mittheilt, gegenwärtig nur noch durch Dro-

guisten in Apotheken etc. einzuführen zu versuchen, indem Hager von der Firma Teichgräber in Berlin eine Probe von einem aus Sachsen billig angebotenen Wachs zur Prüfung bekam, worin er ein Gemisch von Bienenwachs, japanischem Wachs und Paraffin zu wahrscheinlich gleichen Gewichtstheilen erkannte.

Dieses Wachs war schön gelb, liess im Geruch und beim Kneten mit den Fingern wohl Manches zu wünschen übrig, hatte aber 0,92 bis 0,925 specif. Gewicht, wonach man nur auf eine Verfälschung mit Paraffin hätte schliessen können, aber die genauere Prüfung stellte dann die gleichzeitige Verfälschung mit japanischem Wachs heraus. Zu dieser Prüfung löste Hager ½ Gramm Borax in 8 C.C. Wasser, fügte 0,3 Grmm. des zu prüfenden Wachses hinzu und kochte die Mischung, wobei sich eine vollständige und ziemlich weisse Emulsion erzeugte, die sich auch beim Erkalten nicht veränderte, woraus die Verfälschung mit japanischem Wachs und aus dem niederen specif. Gewicht zugleich die mit Paraffin folgte, so dass jetzt nur noch entschieden werden musste, ob das Wachs auch wirklich Bienenwachs enthalte, und um hierüber Auskunft zu erhalten, behandelte Hager das Wachs mit concentrirter Schwefelsäure, deren Einfluss nach folgenden Vorproben zu beurtheilen ist:

Uebergiesst man *japanisches Wachs* mit der 20fachen Gewichtsmenge reiner concentrirter Schwefelsäure, so erfolgt beim Erwärmen im Wasserbade und Schütteln eine klare dunkelrothe Lösung, welche beim Erkalten flüssig bleibt. Erhitzt man dieselbe nochmals und stärker, so dass sie sich schwarzbraun färbt und stark schäumt, und vermischt man sie dann unter Agitation tropfenweise mit der 4- bis 5fachen Volummenge Alkohol, so erzeugt sich eine dunkle, fast schwarzrothe (oft klare) Lösung, welche an der Oberfläche nichts oder nur wenige in der Flüssigkeit leicht zertheilbare Flocken absetzt.

Behandelt man *Bienenwachs* in gleicher Art, so liefert dasselbe zunächst mit der Schwefelsäure ein sehr braunschwarzes, schäumendes und trübes Product, welches beim Erkalten nicht flüssig bleibt, und welches nach dem neuen Erhitzen bis zum starken Schäumen und tropfenweisen Vermischen mit Alkohol (welches durch wiederholtes Umgiessen in ein anderes Proberohr und zurück möglichst innig bewirkt werden muss) beim Erkalten einen schwarzen brüchigen Kuchen an der Oberfläche absondert, der beim Lösen in Petroleumäther eine schwarze pulverige Masse zurücklässt; die davon abgegossene schwarze Lösung in dem Petroleumäther lässt beim Verdunsten in einer Porcellanschale eine schwarze Masse zurück, die sich von den Rändern der Flüssigkeit an den Seitenwänden der Schale hinauf schiebt und selbst auf +300° erhitzt nach dem Erkalten wohl fest ist, sich aber schmierig zeigt, zwischen den Fingern schmilzt und etwas specifisch leichter wie Wachs ist.

Das *Paraffin* endlich gibt zunächst bei derselben Behandlung mit Schwefelsäure eine klare braune Mischung, die beim Erkalten

trübe erstarrt, und welche, wenn man sie wieder und stärker erhitzt und dann mit 90procentigem Alkohol vermischt, einen grauen krystallinisch erstarrenden Kuchen abscheidet, der sich vollständig in Petroleumäther auflöst und damit eine Lösung gibt, die beim Verdunsten das unzerstörte Paraffin zurücklässt, welches bei dem Verdunsten nicht an den Seitenwänden der Schale aufkriecht, und sich bei +300 bis 310° vollständig und ohne die Nase belästigende Dämpfe verflüchtigt.

Das zur Prüfung vorliegende Wachs lieferte nun zunächst bei derselben Behandlung mit Schwefelsäure und dann mit Alkohol einen schwarzen Kuchen, der etwas fester war wie gelbes Wachs, und der beim Behandeln mit Petroleumäther eine schwarze Substanz zurückliess, worauf die Lösung in demselben beim Verdunsten eine fast structurlose Masse hinterliess, welche an den Seitenwänden aufkroch, und welche nach dem Erhitzen bis zu +300° schwarz, starr und der von Wachs ähnlich war, aber nur 0,930 spec. Gewicht hatte. Beim stärkeren Erhitzen entwickelte sie stechend riechende Dämpfe und bei +400° war sie noch nicht ganz verflüchtigt.

Hieraus folgert Hager nun allerdings vorhandenes wahres Bienenwachs, aber verfälscht mit Paraffin und mit japanischem Wachs, und er fügt ironisch hinzu, dass der Wachsschwindler noch nicht das Verhältniss dieser beiden Zusätze herausgefunden habe, in welchem dieselben ihr specifisches Gewicht zu dem des wahren Wachses äquilibriren, um dadurch das Product weniger auffällig zu machen.

Davies (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 249) hat es sicherer gefunden, für die Prüfung des Wachses nicht den Schmelzpunkt desselben, sondern den nachher beim Erkalten wieder eintreffenden Erstarrungspunkt zu beobachten.

Den Erstarrungspunkt des reinen Bienenwachses fand er = 151°,5 F. (= 66°,3 C.), und er hat dann denselben von 19 verschiedenen Wachsproben des Handels bestimmt und ihn wohl bis zu +154° F. (= 68° C.), aber auch hinunter bis zu +134° F. (= 56,°75 C.) gefunden, jedoch in keiner der Proben, deren Erstarrungspunkt bis zu +145° F. (= 63° C.) sank, Paraffin erkannt, dagegen wohl in denen, deren Erstarrungspunkt unter +145° fiel, selbst 56 Procent in der bei +134° erstarrenden Probe (es ist ja auch bekannt und im Vorhergehenden wieder erwähnt, dass ein unverfälschtes Wachs einen zwischen +60 und 70° C. fallenden Schmelzpunkt haben kann.

Wiewohl nun auch ein unter +63° fallender Erstarrungspunkt auf eine Verfälschung mit Paraffin hindeutet, so erklärt es Davies doch für nöthig, sowohl für Paraffin als auch für Colophonium noch besondere Versuche anzustellen, um über deren wirkliches Vorhandensein und namentlich über deren Quantität ein richtiges Urtheil zu bekommen, so dass die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes nur als ein einfacher und rasch ausführbarer Vorversuch angesehen werden könne.

Für die Nachweisung und Bestimmung des *Paraffins* findet Davies die Methode am zweckmässigsten, nach welcher man das Wachs durch concentrirte Schwefelsäure zerstört und das dabei unverändert bleibende Paraffin sammelt, reinigt und wägt, wie solches schon wiederholt und auch wieder im Vorhergehenden angegeben worden ist.

Zur Erkennung und Bestimmung von Colophonium im Wachs hält Davies eine einfache Behandlung mit kaltem Alkohol für genügend, indem man das Wachs fein schabt, eine abgewogene Menge davon bis zur Erschöpfung wiederholt mit kaltem Alkohol im Mörser gehörig verreibt, die vermischten und filtrirten Alkohollösungen verdunstet, den Rückstand wägt und auf Procente berechnet. Nach seinen Versuchen tritt reines Wachs unter jenen Umständen nur 2,4 Procent an kalten Alkohol ab, die man aber von jenen Procenten nicht abziehen soll, weil auch das Colophonium sich nicht ganz in kaltem Alkohol löst, und dieser unlösliche Theil desselben den löslichen Theil des Wachses ziemlich wieder ausgleicht. Er schmolz z. B. 90 Gran unverfälschtes Wachs mit 10 Gran Colophonium zusammen und fand dann, dass kalter Alkohol aus dieser Mischung unter den erwähnten Umständen 10,54 Gran aufnahm. Die Stärke eines dazu zweckmässigen Alkohols hat Davies nicht angegeben, wiewohl dieselbe hier gewiss nicht gleichgültig ist.

Butyrum. Aus einer über die fetten Säuren in ranziger *Butter* unternommenen Untersuchung theilt Pfeiffer (Archiv der Pharmacie CXCIII, 145) vorläufig die von ihm erkannte Ursache des Ranzigwerdens der Butter mit. Er fand nämlich an der am stärksten ranzig gewordenen Oberfläche einer Butter ein dichtes, von Aether unangetastet bleibendes und häufig wohl für geronnenes Casein gehaltenes Netz von Pilzen ausgebreitet und darin wiederum sogleich die Auskeimungen der verbreitetsten Schimmelpilze, Aspergillus und Penicillium, in allen ihren Uebergängen bis zu fertigen Hefezellen der Alkoholgährung, und hält er sich dadurch und durch den sonstigen Character des scharfen Geruchprincips der ranzigen Butter zu der Annahme berechtigt, dass eine alkoholische Gährung und Bildung höherer Aether einen Theil dieser übrigens sehr gemischten Gährung ausmache. Die in die Milch fallenden Sporen veranlassen das Gerinnen derselben. Durch das Aufkochen werden diese Sporen unwirksam und es bildet sich ein schützendes Caseinhäutchen an der Oberfläche der Milch. Das leichtere Gerinnen der Milch während eines Gewitters erklärt sich durch die höhere Temperatur während desselben.

Die noch in der Butter vorhandenen Molkentröpfchen enthalten je nach der angewendeten grösseren oder geringeren Reinlichkeit weniger oder mehr Pilzsporen und werden zu einer Milchsäuregährung Veranlassung geben, die nach dem Verschwinden der Luft in Buttersäuregährung übergehen wird und den nach einigen Tagen auftretenden veränderten Geschmack verursacht. Hiermit ist für das

Innere der Verderbnissprocess so ziemlich beendet und es beginnt, unterstützt von der nachdringenden Luft, das Leben an der Oberfläche in Form eines dichten Pilznetzes, welches den nun auftretenden scharfen Geruch, das Freiwerden höherer Fettsäuren und die theilweise Aetherbildung verursacht. Pfeiffer will auf diesen Gegenstand später wieder zurückkommen (hoffentlich also aufklären, was uns darüber noch unverständlich erscheint).

Ueber arge Verfälschungen der Butter und Fabrikationen künstlicher Butter machen Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 108) sehr beachtenswerthe Mittheilungen.

Olea unguinosa. Bekanntlich gehört es mit zu den schwierigsten und daher bis jetzt nur bruchstückweise gelösten Aufgaben der Pharmacie, die fetten Oele zu identificiren und auf betrügerische wechselseitige Vermischung zu prüfen, und hat man unter den dazu vorliegenden Hülfsmitteln einen grossen Werth auf die Verwandlungen derselben und namentlich auf die verschiedenen Färbungen gesetzt, welche sie durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure von verschiedener Stärke erfahren. Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1870 S. 265) hat nun gezeigt, dass in diesen Farbenreactionen allerdings sehr wichtige Attribute für die Identificirung der Oele begründet liegen, die für die Prüfung auf Gemische aber meist nur Andeutungen gewähren können, und dass sie, wenn sie beides leisten sollen, stets ganz empirisch unter gleichen Umständen (mit immer gleich starker Säure, mit immer gleichen relativen Verhältnissen, bei gleichen Temperaturen etc.) hervorgerufen werden müssen, weil die Säuren unter ungleichen Umständen auch verschiedene Producte und Färbungen hervorrufen können, und endlich, dass man dabei höchst zweckmässig den indifferenten Schwefelkohlenstoff mit zu Hülfe ziehen kann. Ich habe diesen Gegenstand weiter unten bei den „ätherischen Oelen" ausführlicher erörtert, deren Identificirung und Prüfung auf Vermischung uns dieselben grossen und noch sehr unvollkommen beseitigten Schwierigkeiten macht, und indem ich darauf hinweise, bemerke ich, dass nachher Oleum Ricini, Oleum Sesami und jecoris Aselli vorkommen werden, bei denen Flückiger bereits seine verbesserte Reactionsprüfung speciell vorgelegt hat.

Zur *Unterscheidung* und *Prüfung* der am häufigsten vorkommenden *fetten Oele* hat Cailletet (Journ. de Pharm. d'Anvers XXVI, 167) verschiedene Reactionen derselben ermittelt und mitgetheilt.

A. Für die Oele von *Oliven*, *Erdnüssen*, *Sesamsamen*, *Brassica campestris* (Colzaöl) und *Mohnsamen* hat man sich zu versorgen mit

1. einer graduirten Röhre, worin man 5 Cubic-Centimeter von den *Oelen* abmessen kann;

2. einer graduirten Röhre, um darin 1 Cubic-Centimeter einer reinen *Schwefelsäure* von 1,842 specif. Gewicht und 1 Cubic-Centimeter einer *Salpetersäure* von 1,384 specif. Gewicht abmessen zu können;

3. einer graduirten Röhre, in welcher man 10 Cubic-Centimeter eines Benzins abmessen kann, wovon 10 Cubic-Centimeter zugleich mit 1 Cub.-C. Schwefelsäure und 1 Cub.-C. Salpetersäure von den erwähnten Stärkegraden nach 30 Secunden langem Schütteln und raschem Abkühlen weder sich selbst noch das Säuregemisch färben;

4. einer graduirten Röhre, worin 4 Cubic-Centimeter einer Untersalpetersäure und Quecksilberoxydul enthaltenden Salpetersäure abgemessen werden können;

Die hier erwähnte Reactionsflüssigkeit, welche ich nachher bei den Prüfungen der Kürze wegen grüne *Untersalpetersäure* nennen will (Cailletet nennt sie „Acide hypoazotique"), muss für diesen Endzweck auf die Weise hergestellt werden, dass man 17 Gewichtstheile metallisches Quecksilber in einer Flasche mit Glasstöpsel mit 175 Gewichtstheilen einer Salpetersäure von 1,384 specif. Gewicht übergiesst, die Flasche, welche damit höchstens nur zu $^3/_4$ angefüllt seyn darf, sofort fest verschliesst und unter öfterem vorsichtigen Schütteln stehen lässt, bis sich das Quecksilber aufgelöst hat. Die Flüssigkeit besitzt dann eine dunkelgrüne Farbe.

5. einer mit einem Kork verschliessbaren Glasflasche, welche 9 bis 10 Centimeter hoch ist und 40 Cubic-Centimeter inneren Raum hat, um darin die Reactionen zu machen;

6. einem beliebigen und so grossen Gefäss mit kaltem Wasser, dass man darin die Flasche mit der Prüfungsmischung zur Abkühlung bis an den Hals einsenken kann.

Mit diesen Geräthschaften und Reagentien ausgerüstet wird nun auf folgende Weise operirt:

Zunächst bringt man mittelst der unter 1. erwähnten Röhre 5 Cub.-Centim. des fetten Oels in die unter 5. aufgeführte Probeflasche, daneben misst man in die unter 2. bemerkte Röhre 1 Cubic-Centim. Schwefelsäure und darüber 1 Cub.-Centim. Salpetersäure von besagter Stärke, giesst sie *unvermischt* zu dem Oel, verschliesst die Flasche sofort, schüttelt 60 Secunden lang durch einander und taucht dieselbe nun bis an den Hals in kaltes Wasser, um die durch die Wechselwirkung in der Mischung erzeugte Wärme wieder abzuleiten. Nun misst man 10 Cubic-Centim. Benzin hinzu, schüttelt damit bis zur Lösung des nun schon veränderten Oels, fügt 4 Cubic-Centimeter von der grünen Untersalpetersäure dazu, verschliesst, schüttelt damit wieder 30 Secunden lang gut durch einander, taucht das Gefäss zur Abkühlung 4 bis 5 Minuten lang in kaltes Wasser, zieht es wieder heraus und stellt es nach dem Abtrocknen auf ein Stück weisses Papier, um darauf nach 15 Minuten genau die Färbung zu beobachten, welche dann sowohl der ungelöste Theil als auch die darüber stehende Benzinlösung angenommen haben. Von

Olivenöl (sehr feine bis zu schlecht schmeckenden Sorten) ist das Ungelöste schmutzig *weiss* und sinkt in der Benzinlösung nicht zu Boden, die *Benzinlösung* dagegen bei den *feinen* Sorten *olivengrün* und innerhalb $^1/_4$ Stunde strohfarbig werdend, und bei den

schlechten Sorten theilt sich die Benzinlösung in eine obere *grüne* und klare und in eine *dunkelgrüne* trübe Schicht, zwischen welchen beiden weisse Flocken schwimmen.

Erdnussöl ist das Ungelöste *weiss* oder hell *rosafarbig* und in der Benzinlösung fast ganz suspendirt bleibend, die Benzinlösung dagegen dunkelroth ins Braune übergehend.

Sesamöl ist das Ungelöste *orangeroth* und zu Boden sinkend, die Benzinlösung dagegen *orange* ins *dunkelrothe* übergehend und nach Absetzung des Ungelösten rosafarbig.

Colzaöl (gereinigtem und ungereinigtem) ist das Ungelöste *gelb* und zu Boden sinkend, die Benzinlösung dagegen *roth* ins Braune übergehend.

Mohnöl ist das Ungelöste *roth*, sehr voluminös und zu Boden sinkend, die Benzinlösung dagegen *rosaroth* und durchsichtig, sie entfärbt sich dann und geht nach einigen Stunden in *Braun* über.

Ist das *Olivenöl* mit Sesamöl verfälscht, so fällt bei der erwähnten Prüfung das Ungelöste nicht schmutzig weiss oder gelb aus, auch zeigt die Benzinlösung keine olivengrüne, sondern je nach der zugesetzten Menge, eine gelbe oder orange oder rothe Färbung, und ist das Olivenöl mit anderen fetten Oelen verfälscht, so ist davon das Ungelöste *gelb* und die Benzinlösung *roth*, *orange* oder *braun*.

B. Die Oele aus *Haselnüssen*, *Bucheln* und *Wallnüssen* färben sich bei der obigen Behandlung *roth* oder *braun* und bringen einen reichen *rothen* Absatz hervor, während

C. *Süssmandelöl* einen *weissen* Absatz liefert, sich aber sonst nicht für die obige Prüfung eignet. Eine speciellere Prüfung dieses Oels nach Cailletet wird nachher unter seinem Namen vorkommen.

Diese Ermittelung scheint zur Bewerbung um den im vorigen Jahresberichte S. 338 erwähnten Preis von 15000 Franken unternommen worden zu seyn; ob sie ihn auch erhalten hat? Eine andere Prüfung des Olivenöls von Langlies wird nachher vorkommen bei „Oleum Olivarum."

Massie (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. XII, 13) scheint ebenfalls mit der folgenden Prüfungsweise sich um den erwähnten Preis beworben zu haben:

Man bringt 5 Grammen einer Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht in eine (etwa 100 Grammen Wasser fassende) Proberöhre, fügt 10 Grammen des zu prüfenden Oels hinzu, rührt 2 Minuten lang durch einander, stellt ruhig und beobachtet dann die Färbungen, welche sowohl das oben auf sich ansammelnde Oel als auch die darunter abgeschiedene Säure angenommen hat.

Die *Oelschicht* ist je nach der Oelart immer constant *entweder* gar nicht anders *oder* verschieden: grünlich weiss, hell oder dunkel aprikosenblüthfarbig, gelb, orangegelb, kirschroth, orangeroth, gelbbraun, röthlichbraun, rosenfarbig gefärbt.

Die *Säure* ist ebenfalls nach der Oelart constant, aber weniger characteristisch *entweder* nicht anders *oder* verschieden: schwach

gelblich, anfangs grün, dann safrangelb, hellgrün oder schwach rosa gefärbt. — Die Färbungen beider Schichten (Oel und Säure) ersieht man aus folgender Uebersicht:

	Oel	*Säure*
Süssmandelöl . . .	unverändert	ungefärbt
Bittermandelöl . . .	desgl.	desgl.
Haselnussöl	desgl.	desgl.
Sonnenblumenöl . .	desgl. od. schwach grünlich	desgl.
Olivenöl No. 1 . . .	blass grünlich weiss	desgl.
„ „ 2 . . .	desgl. oder grünlich gelb	schmutzig gelblich
„ „ 3 . . .	dunkelgrün	desgl.
Erdnussöl	hell aprikosenblüthfarbig	desgl.
Mohnöl	desgl. mehr roth	desgl.
Specköl	desgl. mehr gelb	desgl.
Ricinusöl	hell orangegelb	desgl.
Sesamöl	orangegelb	grün, dann gelb
Aprikosenkernöl . .	kirschroth	ungefärbt
Oel von weissem Senf	desgl.	desgl.
Wallnussöl	desgl.	desgl.
Leindottersamenöl . .	desgl.	desgl.
Buchöl	desgl.	desgl.
Rapsöl	orangeroth	desgl.
Rüböl	orangeroth (braun)	desgl.
Leinöl	orangeroth	desgl.
Oel von schwarzem Senf	gelbbraun	desgl.
Braunes Baumwollenöl	grünlich braun	hell braunroth
Weisses „	kastanienbraun	ungefärbt
Hanföl	grünlich braun	desgl.
Elainsäure des Handels	maronenbraun	blassbraun
Leberthran (brauner)	kermesroth	hellgelb
Oel aus Ochsenfüssen	dunkel rosa	ungefärbt
„ „ Schaffüssen .	hell rosa	desgl.

Diese Färbungen können jedoch nach dem Alter der Oele etwas variiren, aber dann kann man sich sowohl in zweifelhaften Fällen als auch immer sicher davon unabhängig machen, wenn man 10 Grammen des Oels mit 5 Grammen der Salpetersäure von 1.40 specif. Gew. 2 Minuten lang durchrührt und nun 1 Gramm metallisches Quecksilber hineinschüttet; in 7 bis 10 Minuten hat sich dann dasselbe in der unter dem Oel befindlichen Salpetersäure mit smaragdgrüner Farbe aufgelöst, und rührt man diese Lösung nun mit dem Oel 3 bis 4 Minuten lang durch einander, so treten, mag das Oel vorher schon gefärbt seyn oder nicht, mag das Oel frisch oder alt seyn, so constante und dauerhafte Färbungen auf, dass man die Oele sicher dadurch unterscheidet. Wiederholt man das Durchrühren alle 10 Minuten, so erstarren die schmierig bleibenden Oele allmälig, wie bekannt, wobei die Färbung anfangs zwar abnimmt, nach einiger Zeit aber zu der ursprünglichen Intensität wiederkehrt. Die Färbungen der Oele nämlich sind nun nach:

	20—30 *Minuten*	1 *Stunde*
Süssmandelöl . . .	weiss oder blass grünlich weiss	unverändert
Bittermandelöl . . .		
Haselnussöl		
Sonnenblumenöl . .	citronengelb	citronengelb
Olivenöl No. 1 . . .	blass gelblich	grünlich weissgelb
„ „ 2 . . .	desgl.	desgl.
„ „ 3 . . .	dunkler gelb	schmutz. weissgelb
Erdnussöl	hell aprikosen	hell aprikosen
Mohnöl	dunkel aprikosen	dunkel aprikosen
Specköl	schmutzig weiss	blassgelblich weiss
Ricinusöl	rosa	hellgelb
Sesamöl	orangegelb	orangegelb
Aprikosenkernöl . .	roth	rosa
Oel aus weissem Senf	orangegelb	röthlich gelb
Wallnussöl	hell kirschroth	——
Leindottersamenöl . .	——	orangeroth
Buchöl	orange	——
Rapsöl (Navette) . .	röthlich gelb	orangegelb
Rüböl (Colza) . . .	hellröthlich	hell orangegelb
Leinöl	braunroth	braunroth
Oel aus schwarzem Senf	hellröthlich	röthlich gelb
Baumwollenöl, braunes	dunkel orangeroth	hell orangeroth
„ weisses	hell aprikosenfarbig	hell aprikosenf.
Hanföl	röthlich braun	röthlich gelb
Elainsäure des Handels	röthlich gelb	——
Brauner Leberthran .	rothbraun	braunroth
Oel aus Ochsenfüssen	hell chamois	heller chamois
„ „ Schaffüssen .	entfärbt	ganz entfärbt

Gerade durch die Hinzufügung von Quecksilber erscheint die Prüfung von Massie *neu* und angeblich völlig sicher.

Zur Prüfung der *fetten Oele* auf *verseiftes Fett*, d. h. auf darin frei gewordene Fettsäuren, empfiehlt Rümpler (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 132) eine in der Kälte gesättigte Lösung von krystallisirtem reinen kohlensauren Natron Man bringt dieselbe und das zu prüfende Oel zu gleichen Volumen in eine Proberöhre, schüttelt kräftig durch einander und stellt ruhig; ist das Oel noch völlig unverseift und also ohne darin frei gewordene Fettsäure, so scheiden sich beide Flüssigkeiten völlig klar und unverändert von einander wieder ab, wobei natürlich das Oel oben auf schwimmt; ist das Oel aber schon säurehaltig (ranzig), so erzeugt sich bei dem Durchschütteln eine Art von selbst so steifer Emulsion, dass man die Röhre umkehren kann, ohne herauszufallen. Verschärft wird diese Reaction noch, wenn man dem durchschüttelten Gemisch etwas Kochsalzlösung zufügt und noch einmal etwas damit schüttelt, indem sich das Oel nun viel rascher abscheidet und oben auf ansammelt, und sehr auffallend ist die Reaction, wenn man zuerst 1 Volum von der Lösung des kohlensauren Natrons in der angeführten Art mit $^1/_2$ Volum eines säu-

refreien Oels behandelt, hierauf 1/3 Volum eines säurehaltigen Oels zufügt und wieder durchschüttelt, indem man dann zuerst klare Flüssigkeiten abgeschieden und nach dem zweiten Zusatz eine Emulsion bekommt.

Es ist jedoch durchaus erforderlich, dass das kohlensaure Natron keine Spur von Aetznatron enthält, weil dieses auch mit neutralen fetten Oelen eine Emulsion hervorbringen würde.

Jacobsen (Jahresb. für 1868 S. 327) hat für diese Prüfung das sogenannte Fuchsin empfohlen, weil sich dasselbe in neutralen Fetten nicht, aber in sauer gewordenen Oelen mit rother Farbe löst.

Oleum Amygdalarum. Ueber das fette *Mandelöl* trägt Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 217) mehrere wichtige Bemerkungen und Erfahrungen vor.

Zunächst macht er darauf aufmerksam, dass alte Dispensatorien unter der Ueberschrift „Oleum Amygdalarum“ nur ein Oel aus Mandeln verlangten, und man demnach den Arzneischatz mit dem Oel aus süssen und aus bitteren Mandeln gleichwohl befriedigen könne (neue Pharmacopoeen fordern jedoch bestimmt das Oel aus süssen oder, wie die Preuss. Pharmacopoe, dasselbe und beliebig auch aus bitteren Mandeln), und er zeigt, dass zwischen beiden ein bedeutender Unterschied obwaltet, welcher sich besonders bei der Elaidinprobe von Boudet (Pharmaceut. Centralblatt III, 783) kundgebe.

Das Oel aus *süssen* Mandeln erstarrt bei dieser Probe nämlich sehr bald und fast vollständig, dagegen das Oel aus *bitteren* Mandeln erst nach etwa 12 Stunden und auch dann um so unvollkommener, je kleiner die bitteren Mandeln sind. — Dass der Erzeugung des festen Elaidins bei dem Süssmandelöl eine *weisse* und bei dem Bittermandelöl *dunkelgrüne* Färbung vorhergehe, wie solches Boudet zur Unterscheidung dieser beiden Oele so characteristisch fand, ist von Hager nicht erwähnt worden. —

Das erzeugte *Elaidin* des Oels von *süssen* und von *grossen bitteren* Mandeln ist weisslich oder gelblich, das Oel dagegen von kleinen bitteren Mandeln dunkler gelb bis bräunlich und von 1 oder 2 flüssigen Schichten unterbrochen, wodurch dieses Oel sich also den trocknenden Oelen nähert, und das Oel der kleinen Oporto-Mandel erstarrt kaum zu 1/3.

Hager ist nun zwar der Meinung, dass die Herausgeber der neuen Bundes-Pharmacopoe diesen Unterschied zu berücksichtigen wohl keine Veranlassung nehmen dürften, zumal er schon immer keine Beachtung gefunden habe (Ref. ist jedoch der Ansicht, dass man wenigstens zu inneren Arzneiformen nur dass Oel aus süssen Mandeln bestimmt vorschreiben sollte), aber dagegen erklärt Hager das Oel aus den Pfirsichkernen (Persica vulgaris) unter allen Umständen für ganz unzulässig, welches, wie er schon früher (Jahresb. für 1868 S. 331) nachwies, in Hamburg und anderen Orten in grossen Massen dargestellt und an Droguisten versendet werde, von denen es dann in die Apotheken gelange, worin man es

mit dem Mandelöl als identisch betrachte und wegen des billigeren Preises gern und sehr allgemeine aufnehme. Ueber dieses fette

Pfirsichkernöl hat Hager somit seine frühere Ansicht geändert und nun eine Reaction ermittelt, wodurch man es leicht von echtem und jedenfalls weit demulcirender wirkenden Mandelöl unterscheiden kann. Diese Reaction besteht darin, dass man das Oel mit Salpetersäure von 1,18 specif Gewicht zu gleichen Volumen in einerProberöhre kräftig durch einander schüttelt und das emulsionsähnliche Gemisch sich dann ruhig wieder scheiden lässt: das echte Mandelöl, mag es von kleinen oder grossen, von süssen oder bitteren Mandeln herrühren, gibt dabei ein *weisses* Gemisch und erscheint auch das nach vielen Stunden abgesonderte Oel weiss, selbst wenn man die Mischung einmal auf +60° erwärmt hat, worauf es höchstens nur wenig schmutzig oder blass gelblich weiss geworden seyn könnte. Das Oel aus Pfirsich- oder Aprikosenkernen färbt sich dagegen bei gleicher Behandlung mit der Salpetersäure von 1,18 sofort *gelblich*, dann rasch intensiver und nach 1/2 Stunde bereits *gesättigt rothgelb.* Gemische von diesem Oel und dem echten Mandelöl können hierbei, wenn das erstere nur in geringer Menge vorhanden ist, bei dieser Probe augenblicklich wohl ein zweifelhaftes Resultat geben, aber nach 1/2 bis 1 Stunde ist eine der Beimischung entsprechende hellere oder dunklere rothgelbe Färbung unverkennbar.

Hager hofft daher, dass man in der neuen Bundes-Pharmacopoe dieses Pfirsich- und Aprikosenkernöl verwerfe und obige Prüfung darauf hinzufüge.

Durch diese Prüfung ist das Mandelöl nun zwar einfach und sicher von dem Pfirsichkernöl zu unterscheiden, aber damit noch nicht von mehreren anderen, sich mit der Salpetersäure von 1,18 ähnlich verhaltenden fetten Oelen (Arachisöl; Provençer-Oel, Rüböl etc.), namentlich wenn dieselben raffinirt oder sonst wie (Jahresb. für 1857 S. 157 und für 1868 S. 329) verfeinert und entfärbt worden sind. Ueber eine Verfälschung damit lässt nun Hager das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure entscheiden, wenn man damit in folgender Art operirt:

Man bringt 8 bis 10 Tropfen des zu prüfenden Oels auf ein flaches Porcellanschälchen, setzt 5 bis 6 Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure = $\dot{H}\dddot{S}$ hinzu und rührt mit einem Glasstäbchen durch einander: Mandelöl färbt sich dabei gelb und bleibt auch für einige Augenblicke gelb, während die anderen Oele rasch grünlich, grünlichbraun oder braun werden (Ref. erinnert hier an eine ausführliche Prüfung des Verhaltens aller im Handel möglicherweise vorkommenden fetten Oele gegen Schwefelsäuse und Kalibichromat von Penot im Jahresberichte für 1842 S. 354, und an die Prüfung des Verhaltens der wichtigsten Oele des Handels gegen eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure von Behrens in den Jahresberichten für 1854 S. 177 und für 1869 S. 337.

Uebrigens enthält das Mandelöl nur so wenig festes Fett, dass es bei 0° und darunter noch völlig klar bleibt, während die meisten

gewöhnlichen Oele davon so viel enthalten, dass sie dadurch schon viel über 0° selbst ganz erstarren können, und können diese Oele im Mandelöl schon dadurch erkannt werden, wenn das letztere wenigstens bei 0° schon mehr oder weniger festes Fett absetzt.

Die Probe des Mandelöls von Nickles (Jahresb. für 1868 S. 330) mit Kalkhydrat hat sich bekanntlich nicht bestätigt.

Eine andere Prüfungsweise des Süssmandelöls ist von Cailletet (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXVI, 171) ermittelt und angegeben worden.

Man bringt nämlich 3 Cubic-Centimeter von der S. 385 nach Cailletet erwähnten grünen, Quecksilber und Untersalpetersäure enthaltenden Salpetersäure in eine zweckmässige Stöpselflasche, fügt 4 Cubic-Centimeter des zu prüfenden Oels hinzu, verschliesst die Flasche, schüttelt 5 Secunden lang gut durch einander und kühlt nun sofort durch Eintauchen der Flasche in kaltes Wasser möglichst rach ab. Echtes Mandelöl färbt sich dabei *hellgrün* und verändert diese Farbe dann bald in Strohgelb, bis es nach einigen Stunden zu einer festen strohgelben Masse erstarrt ist.

Ist dagegen das Mandelöl mit Nussöl, Erdnussöl, Sesamöl, Mohnöl, Buchöl oder Wallnussöl verfälscht, so färbt es sich unter denselben Umständen *rosaroth* oder *orange* oder *roth.*

Oleum Crotonis. In Betreff der flüchtigen Fettsäuren in *Crotonöl* sind durch eine gemeinschaftliche Arbeit von Geuther & Frölich (Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 26) sehr merkwürdige Irrthümer und Missverständnisse aufgeklärt worden, welche durch die Untersuchung dieses Oels von Schlippe (Jahresb. für 1858 S. 163) begründet worden sind und sich dann im Vertrauen auf die Richtigkeit der Angaben desselben immer weiter verzweigt haben.

Ausser den starren und wenig flüchtigen Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure) wollte nämlich Schlippe in dem Crotonöl gefunden haben:

Crotonsäure als eine neue eigenthümliche flüchtige Elainsäure von der Formel $\dot{H}+C^8H^{10}O^3$, und

Angelicasäure $=\dot{H}+C^{10}H^{14}O^3$, welche bekanntlich bei +45° schmelzende Nadeln bildet und sich in den Umbelliferen häufig gezeigt hat (Jahresb. für 1848 S. 19)

Mehrere Jahre später bekamen dann Will & Körner (Jahresb. für 1853 S. 49) durch Behandlung des Cyanallyls aus Senföl mit Kalilauge, und Liecke durch gleiche Behandlung des auf andere Weise künstlich dargestellten Cyanallyls eine krystallisirbare und bei 72° schmelzende Säure, welche dann von Claus und von Bulck (Jahresb. für 1866 S. 305) aus beiden Cyanallyl-Arten als identisch nachgewiesen wurde. Diese Säure nun wurde von ihren Entdeckern übereinstimmend nach der Formel $\dot{H}+C^8H^{10}O^3$ zusammengesetzt gefunden und, da diese Formel mit der für die von Schlippe für seine Crotonsäure aufgestellten Formel völlig übereinstimmte, die Säure aber in den Eigenschaften wesentlich von

dieser abwich, für eine isomerische Modification davon erklärt, und alles, was seit der Zeit über eine Crotonsäure und deren Derivate in der neueren Literatur erforscht und besprochen worden ist (z. B, Jahresb. für 1866 S. 306), gilt daher nur für diese aus Cyanallyl künstlich dargestellte Säure, von der auch noch (Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 88; 245) drei isomerische oder metamerische Modificationen aufgefunden und *Methacrylsäure Quartanylsäure* und *Tetracylsäure* genannt worden sind. Nun aber weisen Geuther & Frölich entschieden nach, dass in dem Crotonöl eine nach der Formel $\dot{H}+C^8H^{10}O^3$ zusammengesetzte Säure gar nicht vorkommt, dass man also jene künstlichen Säuren als Modificationen von einer Säure besprach, welche gar nicht existirt. Danach würde es gar keinen Sinn mehr haben, wenn man ferner noch von einer „Crotonsäure" reden wollte, und schlagen daher Geuther & Frölich vor, diesen Namen ganz fallen zu lassen und die aus dem Cyanallyl resultirende Säure

Tetracylsäure zu nennen, und wäre dieselbe daher als eine 4te Modification von der Formel $\dot{H}+C^8H^{10}O^3$ anzusehen.

Als flüchtige Säuren haben Geuther & Frölich aus dem Crotonöl dagegen *Tiglinsäure*, *Valeriansäure*, *Buttersäure* und *Essigsäure* erhalten und nachgewiesen.

Was dann ferner die *Angelicasäure* von Schlippe anbetrifft, so haben Geuther & Frölich gezeigt, dass das Crotonöl wirklich eine flüchtige und krystallisirbare Säure enthält, welche eine mit der Formel $\dot{H}+C^{10}H^{14}O^3$ für Angelicasäure übereinstimmende Zusammensetzung hat, dass sie aber ganz andere Eigenschaften besitzt, so dass sie nur als eine metamerische Modification davon betrachtet werden kann, und welche sie daher

Tiglinsäure nennen. Diese Säure schmilzt bei +64° und siedet bei +201°,1, während die normale Angelicasäure bei +45° schmilzt und bei +191° siedet. Mit *Baryt* bildet die Tiglinsäure ein in Wasser leicht lösliches, in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden und sich zu Krusten vereinigenden Blättchen krystallisirendes Salz $=\dot{B}a+C^{10}H^{14}O^3+10HO$.

Von den flüchtigen Säuren des Crotonöls macht diese Tiglinsäure den grössten Gewichtstheil aus.

In einer zweiten Abhandlung (Zeitschrift für Chemie N. F. VI, 549) haben Geuther & Frölich alle die Versuche speciell vorgelegt, worauf sich die obigen Resultate gründen.

Oleum Olivarum. Ueber die Erzeugung des *Olivenöls* in den Früchten von Olea europaea hat Harz (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XIX, 161—177) eine mikroscopisch-physiologische Untersuchung angestellt und dabei sehr interessante Resultate erhalten, indem er dabei zu der Ueberzeugung gekommen ist,

1) dass die jüngsten erkennbaren Anfänge dieses Oels eine Beschaffenheit besitzen, nach welcher ihnen noch nicht die Eigenthümlichkeiten der fetten Oele zukommen;

2) dass das fette Oel in den Oliven stets von einer Membran umgeben ist und daher also als Secretionszellchen auftritt, und

3) dass diese Oelzellen einen nicht homogenen Inhalt besitzen, sondern dass sie schon frühe eine grössere Anzahl von Inhaltszellchen enthalten, welche nach einander verschwindend und sich verflüssigend allmälig an höher organisirte Sekretionszellchen zweiter Ordnung (Sekretionstochterzellchen) ihre Verflüssigungsproducte abgeben, bis zuletzt bei der Reife der Inhalt aus dem fetten Oele als Endproduct allein besteht, welchem Vorgange endlich auch die Membran der inzwischen herangewachsenen Muttersekretionzelle folgt, indem sich die Membran selbst auch in Oel umsetzt, so dass die ganze Sekretionszelle zur Zeit der Reife einen Tropfen darstellt.

Die speciellen Nachweisungen dieser Resultate gestatten keinen kürzeren Auszug und müssen in der umfangreichen Abhandlung selbst nachgelesen werden.

Eine echtes und verfälschtes Olivenöl ausweisende Prüfung ist nach Cailletet bereits S. 385 angegeben worden.

Langlies (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1870 S. 206) erklärt eine einfache Mischung von 3 Theilen Salpetersäure von 1,384 spec. Gewicht und 1 Theil destillirten Wassers für das beste Reagens, um die Reinheit des Olivenöls festzustellen.

Vermischt man nun 3 Grammen des Oels mit 1 Gramm von der verdünnten Salpetersäure in eine Proberöhre und erwärmt das Gemisch in heissem Wasser, so färbt sich dasselbe hellgelb, war es dagegen mit *Sesamöl* verfälscht, so färbt es sich *roth*, und diese rothe Färbung ist noch sehr characteristisch, auch wenn nur 5 Procent Sesamöl zugesetzt worden sind. Auch hält die rothe Färbung 3 Tage lang an.

Oleum Ricini. Das *Ricinusöl* prüft Flückiger nach seinen S. 384 angedeuteten Regeln auf die Weise, dass er 3 Theile davon in 3 Theilen Schwefelkohlenstoff auflöst und die Lösung zur Vermeidung einer Erhitzung ganz allmälig mit 2 Theilen roher concentrirter Schwefelsäure versetzt und durchschüttelt. Das echte Ricinusöl scheidet sich dann in Gestalt einer schmierigen weisslichen oder röthlichen Masse ab, die sich auch in einem grossen Uebermaass von Schwefelkohlenstoff nicht auflöst; hat man jedoch diese Masse mit Wasser ausgewaschen, so löst sie sich in Schwefelkohlenstoff auf, und hält es Flückiger für interessant genug, dieselbe einer chemischen Prüfung zu unterziehen.

In dem Petroleum von 0,810, Paraffinöl von 0,817 und Petroleumäther von 0,710 specif. Gewicht scheint Draper (Chem. News XXII, 162) sehr wichtige Prüfungsmittel des Ricinusöls entdeckt zu haben. Er hat nämlich gefunden, dass sich das Ricinusöl in allen den 3 wohl bekannten Flüssigkeiten bei +16° so schwer löst, dass 100 Theile davon mit 1/2 Theil Ricinusöl beim Durchschütteln eine trübe Mischung geben, während Mandelöl, Olivenöl, Sesamöl, Rüböl, Leinöl, Crotonöl, Leberthran, Palmöl und Cacaofett sich nach allen Verhältnissen darin lösen. Jedenfalls muss aber die

Löslichkeit in keiner über +16° hinausgehenden Temperatur geprüft werden, weil mit der Zunahme derselben sich auch Ricinusöl darin reichlicher auflöst, so bei +50° z. B. lösen 100 Volumen Petroleumäther 100, dagegen 100 Vol. Petroleum und 100 V. Paraffinöl nur 67 Vol. Ricinusöl auf; beim Erkalten scheidet sich jedoch die so aufgelöste grössere Menge von Ricinusöl wieder ab. Ferner haben die genannten, nach allen Verhältnissen mit den 3 Prüfungsflüssigkeiten mischbaren fetten Oele die Eigenschaft, die Löslichkeit des Ricinusöls so zu erhöhen, dass dasselbe, wenn es sich reichlicher als 1/2 Procent lösen würde, dadurch eine entsprechende Verfälschung mit Sesamöl oder einem anderen der genannten fetten Oele zu erkennen gibt. — Benzin kann zu dieser Prüfung nicht angewandt werden, weil sich das Ricinusöl darin nach allen Verhältnissen auflöst.

Den vielen bekannten Eigenthümlichkeiten des Ricinusöls hat sich hierdurch eine neue hinzugesellt.

Oleum Sesami. Für dieses Oel, welches zwar noch nicht officinell ist, aber massenhaft bereitet, verbraucht und auch zur Verfälschung officineller Oele verwandt wird, erklärt Flückiger die Behandlung nach Behrens (Jahresber. für 1854 S. 177) als ganz vortrefflich, indem man es nämlich mit einer aus gleichen Theilen concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure bereiteten und erkalteten Mischung in Berührung bringt, wodurch es sich *blaugrün* färbt, welche Färbung Flückiger von dem Gehalt eines harzartigen Bestandtheils abzuleiten geneigt ist. Flückiger fand diese Prüfungsweise durch sein S. 384 erwähntes Verfahren nicht oder nur dadurch verbesserlich, dass man 5 Tropfen des genannten Säuregemisches in eine Proberöhre bringt, 5 Tropfen des Sesamöls darauf schichtet und, wenn zwischen beiden Flüssigkeiten sich eine grüne Mittelzone zu erzeugen beginnt, noch 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff zufügt und sogleich darauf durchschüttelt. Die in der Ruhe sich dann oben auf ansammelnde Schicht erscheint nun schön grün und entfärbt sich weit langsamer, wie ohne den Schwefelkohlenstoff (vergl. Jahresb. für 1866 S. 309).

Oleum jecoris Aselli. Für die Prüfung des *Leberthrans* auf Echtheit und Verfälschung mit anderen Fischthranen kann nach Cailletet (Journ. de Pharmacie d'Anvers XXVI, 172) ein Säuregemisch mit Erfolg angewandt werden, welches erhalten wird, wenn man 12 Grammen Phosphorsäure von 1,453 specif. Gewicht, 7 Grammen Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht und 19 Grammen Salpetersäure von 1,384 specif. Gewicht der Reihe nach vorsichtig in eine Krystallflasche bringt, dieselbe verschliesst, durch einander schüttelt und die Flasche zum Abkühlen der erhitzten Mischung in kaltes Wasser taucht.

Für die Prüfung bringt man nun 5 Cubic-Centimeter des Leberthrans in eine Stöpselflasche, fügt 1 Cubic-Centimeter des obigen Säuregemisches hinzu, verschliesst, schüttelt 15 Secunden lang

gut durch einander, setzt 5 Cubic-Centimeter eines durch obiges Säuregemisch sich nicht färbenden Benzins dazu, schüttelt bis zur Lösung des Oels durch einander und stellt ruhig:

Die Leberthran-Sorten, welche man *englischen blanken*, *bernsteinfarbigen* und *blonden* nennt, färben sich bei dieser Behandlung mit dem Säuregemisch *roth* und 1/2 Stunde nach dem Zusatz von Benzin *gelb;* auch der *braune* Leberthran, welcher viele thierische braune Körper enthält, färbt sich dabei ebenfalls roth und dieses ist auch der Fall mit dem

Rochen-Leberthran, während die übrigen Fischthrane dadurch eine *dunkelbraune* Färbung erfahren.

Versetzt man 100 Theile eines echten Leberthrans mit 10 Theilen anderer Fischthrane, so färbt sich die Mischung durch das Säuregemisch *zwiebelroth*, dagegen *roth*, wenn man 15 Theile dieser Fischthrane zusetzt, und *rothbraun*, wenn man den Zusatz auf 25 bis 35 Procent vermehrt. — Diese Färbungen müssen immer erst nach 1/2 Stunde beobachtet werden, nachdem das Benzin hinzugefügt worden ist.

Flückiger wendet seine S. 843 erwähnte Farbenreactionsprobe bei dem Leberthran auf die Weise an, dass er 1 Tropfen desselben in 19 Tropfen Schwefelkohlenstoff auflöst, 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zufügt und durchschüttelt: die Lösung echten Thrans nimmt dann sogleich eine prachtvoll *violette*, aber rasch in *Braun* übergehende Färbung an (vrgl. Jahresb. für 1852 S. 163). Unter gleichen Umständen zeigten sich andere Oele ganz abweichend (folglich dürften sie, wenn man sie dem echten Thran zugesetzt hätte, jenen Farbenton wohl verschiedentlich abändern?)

Portsea-Leberthran ist eine neue Sorte von Leberthran, worüber Procter (Americ. Journ. of Pharmac. 3 Ser. XVIII, 214) einige Mittheilungen macht. Mit der Erzielung desselben befasst sich Mr. Marvin in Portsmouth auf Portsea in Hampshire (England), aber es ist nicht gesagt, aus welchem Fisch oder Fischen dazu die Lebern verwandt werden, in welcher Menge der Thran daraus gewonnen und wohin derselbe in den Handel gesetzt wird. Nach den Angaben von Marvin scheint jedoch dieser Thran sehr sorgfältig bereitet zu werden. Man wählt nur gute und gesunde Lebern aus, wäscht und reinigt sie von allen aussen anhängenden Substanzen, erhitzt sie dann allmälig durch Wasserdampf, so dass sie nur platzen und ihr eingeschlossenes Fett hervorfliessen lassen, was man dann sammelt und zuletzt abpresst. Marvin hält es durchaus für nöthig, den Thran so viel wie nur möglich von der Luft abzuschliessen, weil er begierig Sauerstoff absorbire, dadurch scharf und ranzig werde.

Eine Probe davon, welche Procter bekam, war weder scharf noch ranzig, sowohl im Geschmack als im Geruch.

Newfoundländer Leberthran. Nach St. John's Telegraphen wird die Bereitung dieses Leberthrans (Jahresb. für 1869 S. 341) zu „Portgual Cove“ in Newfoundland im „Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVIII, 522“ auf folgende Weise beschrieben:

Die Lebern dazu werden von Fischern gallonenweise angekauft und allemal $2^1/_2$ Gallone liefern 1 Gallon von dem Thran (es ist nicht bemerkt, welchem oder welchen Fischen diese Lebern entnommen werden).

Diese Lebern werden frisch sorgfältig gewaschen und dann sofort in einem grossen Kessel von Zinn, welcher auf einen grösseren eisernen mit siedendem Wasser gesetzt ist, also auf einem Wasserbade so erhitzt, dass sie ihr Oel ausfliessen lassen, was man dann fortwährend abschöpft, zunächst durch Leinwand colirt und dann zweimal nach einander durch baumwollene Filtrirsäcke filtrirt, worauf es krystallklar ist und keinen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt. Für die Ausfuhr wird dieser Thran auf Fässer gefüllt, wovon jedes 60 Gallonen aufnimmt.

Die rückständige Lebermasse wird nachher scharf ausgepresst und das dabei noch erhaltene Oel zum Schmieren der Eisenbahn-Waggons und Maschinen verkauft.

Im Jahre 1869 sind von dem Newfoundländer Leberthran 330 Fässer exportirt worden, welche, da die Gallone zu 130 Cents berechnet wurde, einem Werth von 85800 Dollar entsprechen, nachdem in Folge des enormen Begehrs nach Europa der Preis gestiegen war. — Von dem gewöhnlichen unraffinirten (nachgepressten?) Leberthran wurden im Jahre 1869 sogar 4521 Fässer exportirt und jedes mit 144 Dollar bezahlt.

Der grössere Theil des guten Newfoundländer Thrans geht zum Arzneigebrauch nach London. Eine häufige Verfälschung desselben mag von Kleinhändlern unzweifelhaft vorgenommen werden, aber nicht in Newfoundland.

c. Einatomige Alkohole.

Gährung. Bekanntlich haben Pasteur und viele andere Autoren in der neuesten Zeit die verschiedenen Processe, welche wir im Allgemeinen Gährung nennen, wie z. B. die Bildung des Alkohols aus Traubenzucker, die Erzeugung von Essigsäure aus Aethyl-Alkohol, die Bildung der Milchsäure aus gewissen Zuckerarten, die Verwandlung der Milchsäure in Buttersäure, die Hervorbringung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure etc. etc., mit einer gleichsam endgültigen Gewissheit durch einen physiologischen Einfluss von Pilzvegetationen zu erklären gesucht.

Auf alle bisherigen Erfahrungen und Angaben darüber und auf die Resultate mehrfacher, eigends dazu angestellter Versuche gestützt hat nun Liebig (Annal. der Chemie u. Pharm. N. Reihe LXXVII, 1—47 und 137—228) in einer 138 Seiten umfassenden und mit „Ueber die Gährung und die Quelle der Muskelkraft" überschriebenen Abhandlung den wahren Sachverhalt bei jenen Processen mit seiner bekannten Gründlichkeit und Klarheit darzustellen gesucht. Was den letzteren Theil der Abhandlung anbetrifft, so gehört derselbe natürlich gar nicht hierher, auch ist der erstere, den eigentlichen Gährungsprocessen gewidmete Theil so

beschaffen, dass er zum richtigen Verständniss in seiner Ganzheit gelesen werden muss, aber zu umfangreich, um hier wörtlich aufgenommen werden zu können. Inzwischen hat Liebig diesem Uebelstande dadurch abgeholfen, dass er seine eben so wichtige als interessante Arbeit auch in Gestalt eines Separat-Abdrucks, dessen Erscheinen ich in der Literatur dieses Berichts S. 4 sub No. 30 angezeigt habe, herausgegeben hat, und indem es mir angenehm ist, in motivirender Beziehung auf diesen Separat-Abdruck oder dessen Original in genannter Zeitschrift verweisen zu können, will ich hier daraus nur die Schlussfolgerungen hervorheben, zu welchen Liebig über die Natur und Wirkungen der Hefe und über die Bedeutung der Essigsäure-Gährung gekommen ist:

Die *Hefe* besteht aus Pflanzenzellen, welche sich in einer Flüssigkeit entwickeln und vermehren, worin Zucker und ein Albuminat oder ein von einem Albuminat herstammender Körper vorkommen. Die Hauptmasse des Inhalts der Zellen besteht aus einer Verbindung von einem stickstoff- und schwefelhaltigen Körper mit einem Kohlehydrat oder Zucker. In der Hefe tritt, von dem Momente an, wo sie sich fertig gebildet hat und in reinem Wasser sich selbst überlassen wird, eine moleculare Bewegung ein, die sich in der Umsetzung der Bestandtheile des Zellinhalts äussert. Das in derselben enthaltende Kohlehydrat (oder Zucker) zerfällt in Kohlensäure und Alkohol, und ein kleiner Theil seines stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandtheils wird löslich und behält die in ihm eingetretene Molecularbewegung in der Flüssigkeit bei, und in Folge derselben hat dieser Stoff das Vermögen, Rohrzucker in Traubenzucker überzuführen. Wenn einer Mischung von Hefe und Wasser Rohrzucker zugesetzt wird, so tritt zunächst dessen Umwandlung in Traubenzucker ein, und die durch die Zellenwand der Hefe eindringenden Zuckertheilchen verhalten sich in der Zelle selbst wie der Zucker oder das Kohlehydrat, welcher oder welches ein Bestandtheil des Zellen-Inhalts ist. Sie zerfallen in Folge der auf sie einwirkenden Thätigkeit in Alkohol und Kohlensäure (oder Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure), es tritt, wie man sagt, die Gährung des Zuckers ein. Die Bedeutung des Pflanzen-Organismus für die Gährung scheint also nur darin zu liegen, dass durch dessen Vermittlung ein Albuminat und Zucker in der Flüssigkeit, in welcher allein sie als Bestandtheile des Pilzes eine Wirkung auf den Zucker äussern, zusammen treten können. Wenn der Pilz nicht mehr wächst, so löst sich das Band, welches die Bestandtheile des Zellen-Inhalts zusammenhält, und es ist die in denselben eingetretene Bewegung, durch welche die Hefezelle eine Verschiebung oder Spaltung der Elemente des Zuckers und anderer organischer Molecüle bewirken.

Die *Essigsäure-Bildung* ist nicht das Product des Mycoderma Aceti und überhaupt nicht durch einen physiologischen Process bedingt, sondern sie ist das Product eines Oxydationsprocesses des Alkohols durch Sauerstoff aus der Luft zu Essigsäure-Aldehyd und darauf zu Essigsäurehydrat.

Als schlagendsten Beweis hierfür führt Liebig z. B. die bekannte Thatsache an, dass fein zertheiltes Platin vermöge des an seiner Oberfläche verdichteten Sauerstoffs den Alkohol zu Essigsäure-Aldehyd und dann zu Essigsäurehydrat verwandelt, mithin unter Umständen, bei denen von einer Mitwirkung von lebenden Pilzen und Vibrionen gar keine Rede seyn kann.

Schönn (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 481) hat den Einfluss reducirend wirkender Substanzen (Aldehyd, Schwefelwasserstoff, schwefelsaures Eisenoxydul) auf die Gährung untersucht und gefunden, dass sie dieselbe verzögern, wagt aber nicht, sich schon jetzt über die Art, wie sie wirken, auszusprechen.

Interessante Abhandlungen über die Gährung sind auch von Williamson (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 104—108; 214—217; 236—237; 354—355 und 453—455) und von Harz (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 589—594; 617—625 etc.) mitgetheilt worden.

Im Jahresberichte für 1866 S. 322 ist ferner angeführt worden, dass Naunyn in dem Benzin einen die Gährung hemmenden Körper nachgewiesen habe. In Folge dieser Angabe glaubte man dann die rechtfertigende Behauptung practischer Bierbrauer, dass die Gährung der Maische wesentlich beeinträchtigt werde, wenn Asphaltdächer in der Nähe des Kühlschiffes vorhanden wären, doch wohl als richtig anerkennen und dahin erklären zu müssen, dass von den Asphaltdächern fortwährend Benzin abdunste und zu der Maische gelange. Hierüber hat nun Lintner (Buchn. N. Repert. XIX, 163) durch Schröter und Drexler Versuche anstellen lassen, deren Resultate die völlige Unrichtigkeit jener Anerkennung und Erklärung darlegen

Die zur Bedachung angewandte sogenannte Asphaltmasse enthält nur noch so wenig Benzin, dass die Abdunstung desselben davon gar keinen Einfluss auf die Maische ausüben kann, so wie auch die sehr geringe Menge in der Luft rasch von selbst ganz wegdunsten würde. Denn soll das Benzin einen die Gährung besonders hemmenden Einfluss ausüben, so müssen, wie auch Naunyn gefunden hat, zu 105 Cub.-Centimeter einer Gährungsflüssigkeit wenigstens 20 Tropfen Benzin gesetzt werden. Ferner haben die genannten Herren eine mit Hefe versetzte Bierwürze in einem Gefässe und daneben ein Schälchen mit Benzin unter eine Glasglocke gestellt, worin die Luft folglich so benzinhaltig werden musste, wie solches in einem Kühlhause mit Asphalt-Bedachung gewiss niemals geschehen kann, selbst wenn auch noch mehrere Gebäude mit Asphalt-Bedachung in der Nähe ständen; unter diesen Umständen wurde allerdings, wie ein Nebenversuch mit derselben Würze ohne den Verkehr mit Benzin zeigte, die Gährung etwas, aber nicht sehr wesentlich verlangsamt.

Die Anklage der Asphaltdächer als Ursache einer schlecht verlaufenden Gährung ist also unrichtig.

Hefe. Die berühmte *Wiener Presshefe* wird, wie Payen (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 120) mittheilt, in der

Umgegend von Wien und in Mähren aus einem Gemenge der Körner von Roggen, Mais und Malz auf die Weise im Grossen fabricirt, dass das Gemenge geschroten, dann eingemaischt, mit Ferment versetzt und nun einer 72 Stunden dauernden Weingährung unterworfen wird, bei welcher zuerst ein schwacher Schaum erscheint und dann Hefe auftritt, die auf der Flüssigkeit schwimmt und 3 bis 4 Mal abgeschöpft wird, um sie nun noch zu pressen und dann in Kisten zu versenden. Ein Zusatz von Hopfen wird nicht gemacht, und daher ertheilt diese Hefe den damit bearbeiteten Gegenständen nicht den bitteren und aromatischen Geschmack des Hopfens. Das Gemisch der Körner soll $1/_{10}$ seines Gewichts von der Hefe liefern. Aus dem gegohrenen und von der Hefe getrennten Liquidum wird der producirte Alkohol abdestillirt und der Rückstand als Viehfutter verwerthet. Champion & Pellet haben in dieser Hefe gefunden:

Wasser	75,000	Proc.
Stickstoff	7,700	„
Oelartiges verseifbares Fett	3,457	„

die übrigen organischen Bestandtheile darin aber nicht bestimmt. Dagegen bekamen sie aus der getrockneten Hefe 8,1 Proc. Asche von folgender procentischer Zusammensetzung:

Kali .	22,3	Phosphorsäure	46,9
Natron	15,9	Kieselsäure .	1,8
Kalk .	1,3	Talkerde . .	5,0
Wasser	4,4	Eisenoxyd etc.	2,4

und ausserdem nur Spuren von *Chlor* und von *Schwefelsäure*. In einer hinzugefügten Notiz erklärt Wittstein die Aufnahme von Wasser in einer Asche für ganz unstatthaft.

Säure-Aether. Die von Friedel aufgestellte und im vorigen Jahresberichte S. 348 mitgetheilte Erklärung der Mitwirkung von Salzsäure bei der Erzeugung von Säureäthern wird von Mohr (Buchn. N. Repert. XIX, 156) mit mehreren Gründen als unhaltbar und daher als unrichtig bezeichnet.

Bringt man z. B. Essigsäurehydrat $= \dot{H} + C^4H^6O^3$ und Alkohol $= C^4H^{12}O^2$ zusammen, so bildet sich bekanntlich erst dann essigsaures Aethyloxyd, wenn Körper mitwirken, welche sowohl aus der Essigsäure als auch aus dem Alkohol je 1 Atom Wasser wegnehmen, und sobald dieses der Fall ist, findet Bildung von essigsaurem Aethyloxyd $= C^4H^{10}O + C^4H^6O^3$ statt. Die Bildung des Essigäthers aus Alkohol und Essigsäurehydrat wird allerdings durch Salzsäure hervorgerufen, dass ihre Mitwirkung aber nur darin besteht, dass sie jene 2 Atome Wasser bindet und zunächst nicht erst Acetylchlorür erzeugt, wie Friedel annimmt, folgt augenscheinlich schon daraus, dass Schwefelsäure dieselbe Wirkung besitzt, und dass sowohl diese Säure als die Salzsäure die dazu nöthige Concentration besitzen müssen, indem z. B. verdünnte Salzsäure diese Wirkung nicht ausübt, während, wenn man Salzsäure-

gas in die Mischung von Alkohol und Essigsäurehydrat einleitet, die Erzeugung von Essigäther sofort stattfindet.

Mohr zeigt dann den Widerspruch, welcher in Friedel's Annahme besteht, dass sich zunächst Säurechlorüre erzeugen und diese sich wiederum mit Alkohol in Säureäther und Salzsäure umsetzen sollten, und welcher bei der modernen Chemie ganz übersehen würde.

Wenn nämlich z. B. aus der Essigsäure $= C^4H^6O^3$ das Acetylchlorür $= C^4H^6O^2 + Cl$ entsteht, so tritt offenbar Chlor an die Stelle von 1 Atom austretendem Sauerstoff, aber nicht, wie bei der Chloressigsäure, an Stelle von austretendem Wasserstoff. Wenn ferner dann dieses Acetylchlorür mit Alkohol in Essigäther und in Salzsäure zerfallen soll, so müsste das Chlor mit 1 Aequivalent Wasserstoff als Salzsäure wieder austreten, worin eine umgekehrte Operation der Bildung des Acetylchlorürs bestehen würde; welche unmöglich erscheint, da beide Processe fast gleichzeitig stattfinden sollen. Die Salzsäure verliert in der Mischung niemals ihren sauren Character und ihre Fällbarkeit durch Silbersalz, und daher kann sie auch nicht als Salzsäure eintreten, dann wieder austreten und dazwischen einmal von einem organischen Körper aufgenommen gewesen seyn.

Mohr findet es daher wunderbar, wie man den einfachsten und bereits gut erklärten Vorgang durch künstliche Hypothesen zu verwickeln suche.

1. *Aethyl-Alkohol* $= C^4H^{12}O^2$. Zur *Prüfung* der verschiedenen Weingeist-haltigen Flüssigkeiten auf ihren Ursprung vermischt man dieselben nach Artus (Vierteljahresschrift für technische Chemie IX, 465) mit ihrem gleichen Volum Aether, und hierauf mit einer der Mischung im Volum gleichkommenden Menge Wassers, wodurch sich der grössere Theil des Aethers wieder abscheidet, der nun das in dem Weingeist enthaltene Fuselöl aufgelöst enthält und dasselbe nach dem Abnehmen beim freiwilligen Verdunsten zurücklässt, so dass man dann durch den ungleichen Geruch desselben erkennen kann, ob es dem Rum, Cognac, Kornspiritus, Kartoffelspiritus etc. angehört, vorausgesetzt, dass der angewandte Aether auch rein war.

Binz (Hager's Pharmaceut. Centralhalle XI, 202) theilt ferner eine von Bouvier ermittelte Prüfung des Weingeists auf Amyl-Alkohol (Fuselöl) mit, welche darin besteht, dass man den Weingeist in eine Proberöhre giesst und ein Stückchen Jodkalium hineinlegt. Dieses Jodkaliumstückchen soll dann, wenn es sich unter gelindem Schütteln auflöst, dem Weingeist in einigen Minuten eine hellgelbe Färbung ertheilen, selbst noch deutlich erkennbar, wenn der Amyl-Alkohol in dem Weingeist nur $^1/_5$ Procent beträgt. Die gelbe Färbung soll nicht durch frei gewordenes Jod bewirkt werden, ist aber nicht aufzuklären gewesen.

Inzwischen hat Hager diese Methode geprüft und nicht bestätigt gefunden, so dass er vermuthet, dass Bouvier einen Wein-

geist in den Händen gehabt habe, der andere fremde Körper enthalten hätte.

Nachweisung des Aethyl-Alkohols. Im vorigen Jahresberichte S. 349 habe ich eine vortreffliche und wegen ihrer vielseitigen Nützlichkeit sehr wichtige Methode, um selbst geringe Mengen von Aethyl-Alkohol durch Erzeugung von Jodoform zu erkennen, von Lieben mitgetheilt. Inzwischen ist es klar, dass diese Erzeugung von Jodoform nur dann ausschliesslich den Aethyl-Alkohol constatirt, wenn alle irgendwie damit im Zusammenhang stehende und auf denselben zu prüfende Körper unter denselben Umständen kein Jodoform erzeugen. Um hierüber nun genauere Kenntniss zu erlangen, hat Lieben (Annal. der Chem. und Pharmacie, Suppl. VIII, 218—236 und 377) eine sehr grosse Anzahl von den hier in Betracht kommenden Körpern auf ihre Fähigkeit, das Jodoform zu erzeugen, geprüft und gefunden, dass dieselbe nicht ausschliesslich dem Aethyl-Alkohol, sondern auch mehreren anderen Körpern zukommt, und da es nun von Interresse seyn muss, die Körper zu kennen, welche Jodoform hervorbringen und welche dasselbe nicht erzeugen lassen, so will ich die von Lieben geprüften Körper in 2 Reihen vorführen:

1. *Jodoform gebende Körper* sind: Aethyl-Alkohol, Aldehyd, Aceton, essigsaures Aethyloxyd, Amylen, Buttersäure-Aldehyd, Butyl-Alkohol, Capryl-Alkohol, Chinasäure, Kohlehydrate (Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Sorbin, Dulcin, Dextrin) sehr schwach, Meconsäure, Methylbenzol, Methylbutyryl, buttersaures Methyloxyd, Milchsäure, Propionsäure-Aldehyd, Propyl-Alkohol, Terpenthinöl.

2. *Jodoform nicht gebende Körper sind dagegen:* Aepfelsäure, Schwefeläther, Aethylchlorür, Aethylenbromür, Aethylenchlorür, Ameisensäure, Amyl-Alkohol, Anissäure, Benzoesäure, Benzoesäure-Aldehyd, Benzol, Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Buttersäure, Chloralhydrat, Chlorkohlenstoff, Chloroform, Citronensäure, Essigsäure, Glycerin, Glycol (Aethylenoxydhydrat), Methyl-Alkohol, Isäthionsäure, Korksäure, Leucin, Mannit, Oxalsäure, Phenyl-Alkohol (Carbolsäure), Pikrinsalpetersäure, Salicin, Salicylsäure, Schleimsäure, Sebacylsäure, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Traubensäure, Valeriansäure-Aldehyd, Valeriansäure, Weinsäure und Zimmetsäure.

In beiden Abtheilungen sind die betreffenden Körper zur leichteren Auffindung alphabetisch geordnet. Die Reihe der nicht Jodoform gebenden Stoffe ist viel grösser, wie die, welche Jodoform liefern, und in beiden Reihen trifft man Körper an, von denen man ein umgekehrtes Verhalten hätte erwarten sollen, und überhaupt gehören in beide Reihen so heterogene Körper, dass es schwer halten dürfte, ein wissenschaftliches Gesetz aufzufinden, nach welchem die Bildung oder Nichtbildung von Jodoform vorhergesehen werden könnte. Lieben fordert daher auf, die Prüfung auf Jodoform-Bildung auch anderseitig auf möglichst viele Körper auszudehnen, wobei es dann durchaus erforderlich und zuweilen sehr schwierig ist, Aethyl-Alkohol und alle anderen Jodoform-ge-

benden Körper von den Substanzen fern zu halten, welche man auf die Jodoformbildung prüfen will. So erhielt Lieben eine nur schwache Jodoform-Erzeugung beim Butyl-Alkohol, Chloroform, und Methyl-Alkohol und vermuthete, dass sie einem geringen Gehalt an Aethyl-Alkohol angehöre, worin er sich nach seiner zweiten Abhandlung beim Methyl-Alkohol auch nicht geirrt hat, und beim Chloroform hat Hager dasselbe gefunden.

Wie dem aber auch sey, so können wir von diesen Erfahrungen in unserer pharmaceutischen Praxis doch schon sehr nützliche Anwendnng machen, so namentlich beim *Schwefeläther* (Jahresb. für 1869 S. 350), beim *Chloralhydrat*, *Chloroform*, *Aceton* und *Amyl-Alkohol*, worüber weiter unten bei diesen Körpern an ihren Orten das Nähere vorkommen wird.

Vorlauf der Brantweinbrenner. Krämer & Pinner (Berichte der Deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 75) haben ihre Untersuchung dieser Flüssigkeit, worüber im vorigen Jahresberichte S. 349 vorläufige Mittheilungen referirt wurden, fortgesetzt und nun gefunden, 1) dass die Base, welcher sie das vorige Mal schon auf die Spur gekommen waren, ein Gemisch von den der Picolin-Reihe angehörigen sauerstofffreien Basen ist, welche durch Destillation von Aldehydammoniak entstehen, und unter denen das Collidin (Jahresb. für 1861 S. 202) vorwaltet; 2) dass der Gehalt an Essigsäure-Aldehyd so bedeutend ist, um durch einige fractionirte Rectificationen daraus leicht fast rein erhalten werden zu können, und 3) dass die damals nur erst durch den Geruch bemerkte, äusserst stechend riechende Flüssigkeit nichts anderes als Crotonsäure-Aldehyd $= C^8H^{12}O^2$ ist, entstanden aus 2 Atomen Essigsäure-Aldehyd unter Austritt von 2 Atomen Wasser, wenn ein condensirend wirkender Körper dabei seinen Einfluss ausübt, in dem vorliegenden Falle wahrscheinlich Ammoniak, indem es bekannt ist, dass bei der Zersetzung des Essigsäure-Aldehyd-Ammoniaks durch Säuren immer auch mehr oder weniger Crotonsäure-Aldehyd auftritt.

Hier ist jedoch nicht der Aldehyd für die Crotonsäure zu verstehen, welche nach Schlippe in dem Crotonöl vorkommen sollte, sondern die künstlich erzeugte Säure, welche die Zusammensetzung der Crotonsäure besitzt, die Schlippe 1858 in dem Crotonöl aufstellte, und welche, wie bereits S. 391 d. B. beim „Oleum Crotonis" gezeigt worden ist, gar nicht existirt. Für die aus Cyanallyl dargestellte Säure hat Geuther nun den Namen *Tetracylsäure* vorgeschlagen und muss daher von nun an der in dem Vorlauf gefundene Körper nicht mehr Crotonsäure-Aldehyd, sondern *Tetracylsäure-Aldehyd* genannt werden (vgl. weiter unten den Artikel „Croton-Chloral"). In dem sogenannten

Nachlauf (oder Vorlauf des Fuselöls) fanden Krämer & Pinner dieses Mal 20 Proc. *Aethyl-Alkohol*, 30 Proc. *Butyl-Alkohol*, 30 Procent Wasser und 20 Procent verschiedener Alkohole, unter denen der *Propyl-Alkohol* so vorwaltet, dass man ihn durch fractionirte Rectificationen leicht und eben so reichlich wie billig (da der Nachlauf bei jedem Spiritus-Destillateur en gros massenhaft

und billig zu haben ist) gewinnen kann. In ähnlicher Weise steht aber auch der Butyl-Alkohol reichlich und billig daraus abzuscheiden.

Vinum. Für die Nachweisung, ob ein *Wein* glucosirt oder gallisirt worden ist, hat Schubert (N. Jahrbuch für Pharmacie XXXIII, 129—139) sehr wichtige Anhaltspunkte ermittelt und mitgetheilt, und zwar in Folge einer ihm übertragenen gerichtlichen Untersuchung eines dieser Behandlung verdächtigen Weins, welche in Ländern, wo der Verkauf eines glucosirten Weins verboten ist, wie z. B. in Baiern, öfterer vorkommen kann.

Gleichwie schon Diez (Jahresb. für 1865 S. 177) fand auch Schubert, dass man dabei durch Aufsuchung von Gyps und Eisen, welche durch den angewandten Stärkezucker vermeintlich als fremde Körper in den Wein gekommen seyn müssten, zu keinem sicheren Resultat gelangt, und zwar aus denselben Gründen, welche schon Diez aufgestellt hat, aber auch weil jeder richtige Wein eine geringe Menge von Eisen enthält.

Da der zur Glucosirung angewandte Stärkezucker bekanntlich immer mehr oder weniger Dextrin enthält, so glaubte Diez durch Ausfällung mit starkem Alkohol und nachheriger Constatirung desselben ein sicheres Mittel gefunden zu haben, um eine Glucosirung des Weins festzustellen. Allein Schubert zeigt die völlige Unbrauchbarkeit dieser Prüfung, indem er auch aus notorisch nicht glucosirten Weinen durch starken Alkohol wahres Dextrin auszufällen vermochte.

Eben so fand Schubert, dass man durch Aufsuchen von schwefelsaurer Magnesia (welche dem Stärkezucker einen bitteren Geschmack ertheilt) weder durch den Geschmack noch durch Analyse den Zweck nicht erreichen kann, weil der Geschmack wegen der geringen Menge von Bittersalz so unbedeutend sey, dass man sich nicht darauf verlassen könne und jeder richtige Wein auch Magnesia enthalte.

Das Glucosiren oder Gallisiren geschieht bekanntlich auf die Weise, dass man Stärkezucker in dem Weinbeersaft auflöst und so viel Wasser zusetzt, dass der auch aus jenem bei der Gährung resultirende Alkohol den Wein nicht reicher daran macht, wie er etwa ohne das Glucosiren aus guten Trauben erhalten wird. Der dabei zu Grunde liegende Zweck besteht hauptsächlich darin, auch aus zuckerarmen und säurereichen Trauben einen Wein zu erzielen, dessen Alkoholgehalt ein ziemlich normaler ist und in welchem die freie Säure in Folge der Verdünnung mit dem Wasser durch den Geschmack nicht mehr sehr auffällig wird. War nun der zugesetzte Zucker ganz mit vergohren, so ist er als ein fester Bestandtheil in dem Wein verschwunden, und zugleich ist auch der Säuregehalt durch das Wasser auf ein ziemlich normales Verhältniss gekommen, so dass durch deren procentische Bestimmung nichts erreicht werden kann. Dagegen ist es klar, dass sich in einem glucosirten Weine die Procente der extractiven Bestandtheile

in dem Maasse verringert haben müssen, als der Weinbeersaft mit Wasser verdünnt worden war, und daher findet Schubert allein nur in der Bestimmung ihrer Procente ein Mittel, die Glucosirung eines Weins einigermaassen sicher nachzuweisen. Man bestimmt also einfach diesen Extractgehalt und vergleicht ihn mit dem des Weins, für welchen der zur Untersuchung vorliegende Wein ausgegeben worden ist. Steht von dem letzteren Wein zu einer vergleichenden Prüfung keine authentische Probe zu Gebote, so holt man sich den nöthigen Rath aus den Resultaten der Analysen authentischer Weine, welche die Literatur bereits in grosser Menge aufzuweisen hat (z. B. Jahresb. für 1845 S. 171; für 1846 S. 105; für 1854 S. 166).

Man kann dann auch den Gehalt an Weingeist bestimmen, um daraus zu erfahren, ob derselbe geringer oder grösser ist, als er es den verschiedenen Jahrgängen nach seyn sollte. Findet man ihn etwas und selbst erheblich grösser, wie in den besten Weinjahren, so muss er künstlich hineingekommen seyn, entweder durch einen Zusatz von Stärkezucker vor der Gährung oder von Weingeist nach derselben, was jedoch zu entscheiden vielleicht unmöglich seyn dürfte, offenbar aber auch keine Bedeutung hat, da beides gleich strafbar seyn würde.

Endlich kommt noch in Betracht, zu erfahren, ob der Wein noch unvergohrenen Zucker enthält, dessen Auffindung und Bestimmung mit der bekannten alkalischen Kupferlösung von Fehling (Jahresb. für 1849 S. 153 und für 1863 S. 315) allerdings gar keine Schwierigkeiten macht, allein Schubert macht hier mit Recht auf 2 Momente aufmerksam, welche gerade bei dem Wein sehr genau berücksichtigt werden müssen:

Das *eine* besteht in der Frage, wann man einen wirklich ungekünstelten Wein frei von unvergohrenem Zucker ansehen dürfe? Dass ein junger Wein noch zuckerhaltig ist, weist schon die bekannte Nachgährung aus, welche insbesondere durch die Sommerwärme darin hervorgerufen wird, da aber dieselbe nach 2 Jahren nicht mehr beobachtet wird, so betrachtet Schubert einen älteren Wein als zuckerfrei, ungeachtet ausser vielen anderen Chemikern insbesondere auch Nessler in seinem im Jahresberichte für 1866 S. 3 unter No. 55 aufgeführten Werke die Analysen von 200 Weinen vorlegt, unter denen sich selbst 100jährige befinden, und in welchen allen derselbe noch mehr oder weniger Zucker gefunden zu haben angibt, indem Schubert der Ansicht ist, dass alle ungekünstelten Weine überhaupt nur noch sehr wenig Zucker und auch nur so viel Alkohol (in der Abhandlung steht „Zucker") enthalten, dass dieser die *völlige* Vergährung des ersteren wohl nicht unterdrücken könne, und dass daher Nessler etc. wahrscheinlich den constanten Gehalt an Dextrin mit Zucker verwechselt haben dürfte.

Das *zweite* Moment betrifft daher dieses constant im Weine vorkommende Dextrin, welches bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 152) ebenfalls auf die Fehling'sche alkalische Kupferlösung re-

ducirend wirkt und dadurch irrthümlich für Zucker genommen werden könnte. Aber hier kann die im Jahresberichte für 1867 S. 311 erörterte *Wismuthprobe* auf Traubenzucker gleichzeitig mit zu Hülfe gezogen, und es ist klar, dass erst dann, wenn die Wismuth-Reaction fehlt und dagegen die Kupferreduction eintritt, die Abwesenheit von Zucker und dafür das Vorhandenseyn von Dextrin angenommen werden kann, wie Schubert bei allen von ihm geprüften Weinen bestätigt fand.

Ueber einige wichtige bei der Bestimmung des Traubenzuckers mit der Fehling'schen Kupferlösung zu berücksichtigende Verhältnisse von Schubert ist schon S. 366 die Rede gewesen.

Spiritus nitrico-aethereus s. *Aetheris nitrosi*. In diese bekanntlich so leicht sauer werdende Arzneiform hatte Rademaker (Americ. Journal of Pharmac. 3 Ser. XVIII, 106) Krystalle von doppelt kohlensaurem Kali eingelegt, welche nach Harvey's Angabe nicht auf das salpetrigsaure Aethyloxyd verwandelnd einwirken, aber eine entstehende Säure binden und dadurch das Präparat immer und ohne Nachtheil neutral erhalten sollten. Inzwischen bemerkte Rademaker, dass die eingelegten Krystalle sich zwar nicht auflösten, aber allmälig ihre Form veränderten. Nachdem sie sich dann in zolllange Nadeln verwandelt hatten, nahm er sie heraus, liess sie trocken werden und prüfte sie auf die Weise, dass er sie mit concentrirter Schwefelsäure übergoss, in Folge dessen sie eine grosse Menge von rothen Dämpfen entwickelten, und er schliesst daraus, dass sich das salpetrigsaure Aethyloxyd doch auch langsam mit dem Kalibicarbonat in Alkohol, Kohlensäure und salpetrigsaures Kali verwandeln, und dass also dieses Präservativmittel nichts nütze und unzulässig sey. (Es dürfte dabei auch essigsaures Kali aus dem Essigäther entstanden seyn, welchen bekanntlich — Jahresb. für 1860 S. 186 — das Präparat reichlich enthält und welcher leichter durch Alkalien verwandelt wird, wie das salpetrigsaure Aethyloxyd. Das einzige zulässige und erfolgreiche Mittel, dieses Präparat gegen Sauerwerden und Zersetzung zu schützen, ist und bleibt also, wie schon öfter ausgesprochen, dass man es völlig entwässert und dann von der Feuchtigkeit und dem Sauerstoff der Luft völlig abgeschlossen verwahrt.)

Aether aceticus. Bekanntlich muss der *Essigäther* bei seiner ersten Erzeugung aus essigsaurem Natron, Alkohol und Schwefelsäure (Jahresb. für 1864 S. 219) aus einem Wasserbade destillirt werden. Hierbei hat nun Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 345) die Bemerkung gemacht, dass das dabei zurückbleibende saure schwefelsaure Natron hartnäckig viel Essigäther zurückhält, wenn man die Temperatur nicht über +87° steigen lässt, dass aber auch bei dieser niedrigen Temperatur die Abdestillation sehr befördert werden kann, wenn man zuletzt die Masse in der Retorte einige Male mit einem durch den Tubus eingeführten Glasstabe vorsichtig umrührt, bis man dadurch keine schnellere Abdestillation mehr hervorrufen kann.

Zur Prüfung und Reinigung des Essigäthers hat Frederking ferner in dem Glycerin ein anscheinend sehr werthvolles Mittel gefunden, indem das Glycerin wohl Alkohol aufnimmt, aber nicht den Essigäther Für die Prüfung auf Alkohol schüttelt man in einer graduirten Proberöhre gleiche Volumina Glycerin und Essigäther kräftig durch einander und stellt zur Scheidung beider ruhig: was dann das Glycerin an Volum zu- und dafür der Aether an Volum abgenommen hat, ist als beigemischter Alkohol anzusehen. Ein etwaiger Gehalt an Wasser in dem Aether wird jedoch von dem Glycerin ebenfalls aufgenommen, so dass man die Abnahme desselben im Volum ohne Weiteres nicht bloss als Alkohol ansehen darf, aber Wasser gehört auch nicht in den Aether. Das Glycerin muss für diese Prüfung völlig rein und bis zu einem specif. Gewicht von 1,267 entwässert angewandt werden.

So, wie hier bei der Prüfung das Glycerin aus dem Essigäther den Alkohol und das Wasser wegnimmt, kann man diesen Aether nach Frederking auch von beiden fremden Stoffen bei der Bereitung mit Glycerin befreien und erst dann rectificiren.

Selbstverständlich kann man das Glycerin in gleicher Weise sowohl zur Prüfung als auch Reinigung des

Aether sulphuricus anwenden, indem *Schwefeläther* und Glycerin sich nicht mischen (Jahresb. für 1863 S. 155).

Das bei beiden Aetherarten zur Prüfung und Reinigung angewandte Glycerin dürfte man wohl durch Verdunsten immer leicht wieder anwendbar machen können.

Nach Frederking kann man auch *ätheriche Oele* mit Glycerin prüfen, worüber er nächstens noch speciellere Mittheilungen machen will.

Chloräthylidenum. Unter dem Namen *Chloräthyliden* oder *Aethylidenchlorid* ist von Liebreich (Berliner Klinische Wochenschrift 1870 No. 31. Sitzung vom 14. Mai) ein neues Anästheticum aufgestellt worden, welches auch in Folge der Erfahrungen von Langenbeck (am angef. O. No. 33. Sitzung vom 15. Mai) und anderen Aerzten eine allgemeinere Bedeutung zu erlangen scheint und daher bereits im Arzneischatz zu registriren ist.

Dieses Mittel ist übrigens kein bis dahin unbekannter Körper, sondern die ätherartige Flüssigkeit, welche schon Regnault im Jahre 1839 entdeckte und *Ether chlorhydrique monochloruré* nannte, und welche das erste Chlor-Substitutionsproduct des Aethylchlorürs durch Chlor ist, während das vorletzte Product der Reaction zwischen diesen beiden Körpern den Aether anaestheticus (Jahresb. für 1851 S. 134 und für 1854 S. 164) betrifft.

Das in Rede stehende neue Anästheticum ist nach der Formel $C^4H^8Cl^2$ zusammengesetzt, und ein nach dieser Formel zusammengesetzter Körper erzeugt sich 1) direct durch Vereinigung von ölbildendem Gas mit Chlor; 2) durch Behandlung von Aethyl-Glycol = $C^4H^{12}O^4$ mit Phosphorsuperchlorid = PCl^5; 3) durch Behandlung von Essigsäure-Aldehyd = $C^4H^8O^2$ mit Phosphorsuperchlo-

rid, und 4) durch Behandlung des Aethylchlorürs $=C^4H^{10}Cl$ mit Chlor, wie schon vorhin nach Regnault angeführt wurde. Wurtz (Jahresb. für 1860 S. 188) erklärte die aus den 3 ersteren Reactionen resultirenden Producte für identisch und gab ihnen den gemeinschaftlichen Namen

Aethylidenchlorür, worauf jedoch Geuther und Beilstein (am so eben angef. O.) entschieden zeigten, dass allerdings die Producte aus den beiden ersten Reactionen identisch sind und den schon 1794 von den holländischen Chemikern Bondt, Deimann, Lauwerenbourgh, Troostwijk und Vrolik entdeckten und ebenfalls als Anästeticum angewandten *Liquor hollandicus* (Oel des ölbildenden Gases, Oel der holländischen Chemiker etc. etc.) vorstellen, dass aber die nach den beiden letzten Reactionen ihrerseits mit einander völlig übereinstimmen, jedoch so verschiedene Eigenschaften besitzen, dass sie eine interessante isomerische oder metamerische Modification von dem Liquor hollandicus repräsentiren, verschieden davon schon durch eine andere Erzeugungsweise, durch einen ungleichen Geruch, durch einen verschiedenen Siedepunkt, durch ungleiches specif. Gewicht und durch die ähnlich verschiedenen, aber wiederum isomerischen oder metamerischen Producte, welche beide Körper durch weitere Einwirkung von Chlor erfahren, bis schliesslich aus beiden Körpern das officinelle Kohlensuperchlorür $=C^2Cl^3$ von gleicher Beschaffenheit hervorgegangen ist.

Die Verschiedenheit dieser beiden Körper ist dann auf mehrfache Weise chemisch zu erklären gesucht worden, nämlich *metamerisch* in ungleicher Art, z. B. von Wurtz und von Geuther (Jahresb. für 1858 S. 177 u. S. 178), und *isomerisch* von Kolbe (Jahresb. für 1854 S. 164), indem derselbe in beiden Körpern einen zwar procentisch gleich zusammengesetzten, aber in den Eigenschaften wesentlich verschiedenen Kohlenwasserstoff von der Formel C^4H^6 als Radical annimmt und dieses für den Liquor hollandicus *Acetyl* und für den anderen Körper *Vinyl* nennt, in Folge dessen er dann auch für beide Körper entsprechende wissenschaftliche Namen und Formeln aufstellte, nämlich für den Liquor hollandicus die Bezeichnung *Acetylchlorür-Chlorwasserstoff* $= C^4H^6Cl + HCl$ und für den anderen Körper das Prädicat

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff $= C^4H^6Cl + HCl$, der nun das unter dem Namen *Chloräthyliden* und *Aethylidenchlorür* neu eingeführte Anästheticum betrifft, welches daher in der üblichen lateinischen Sprache wissenschaftlich

Vinylchloridum muriaticum genannt werden müsste. Diesen geschichtlichen Hergang habe ich aufstellen zu müssen geglaubt, um *sicher* den Körper bezeichnen zu können, welcher hier als neues Heilmittel auftritt, um so mehr, als die aus den oben angegebenen 4 Quellen hervorgehenden ätherartigen Körper wegen ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung nicht allein (namentlich früher) sehr häufig verwechselt worden sind, sondern auch sehr zahlreiche, meist gleichlautende, theils empirische und theils (je nachdem man ihre Zusammensetzung rationell auffasste) wissen-

schaftliche Namen erhalten haben, welche die Verwechselung ganz vorzugsweise begünstigten. In diesem Jahresberichte habe ich der Einfachheit und Bestimmtheit wegen, wie schon angeführt, für die betreffenden beiden Körper, nachdem ihre Natur und Beschaffenheit völlig aufgeklärt worden war, die Namen Acetylchlorür-Chlorwasserstoff und Vinylchlorür-Chlorwasserstoff gewählt und consequent beibehalten und werde mich ihrer auch ferner bedienen, weil sie meiner im Jahresberichte für 1854 S. 164 motivirten Ansicht nach die chemische Constitution und chemischen Verhältnisse derselben wohl am richtigsten ausdrücken. In Rücksicht auf die Synonyma verweise ich auf den Jahresbericht für 1851 S. 133—135, wo ich sie für beide iso- oder meta-merische Körper vollständig gesammelt und aufgestellt habe, gleichwie auch die für alle durch Chlor weiter daraus hervorgehenden gleichlaufenden Derivate derselben.

Das richtige neue Heilmittel kann demnach nur aus Aethylchlorür $= C^4H^{10}Cl$ mit Chlor oder aus dem Essigsäure-Aldehyd $= C^4H^8O^2$ mit Phosphorsuperchlorid $= PCl^5$ hergestellt werden und zwar, wie ausdrücklich verlangt wird, völlig chemisch rein.

Was die erstere Bereitungsweise mit Aethylchlorür anbetrifft, so hält sie Ref. für die einfachste und vortheilhafteste in Apotheken-Laboratorien, und weise ich wegen derselben auf die Jahresberichte für 1851 S. 134 und für 1852 S. 152 hin, wo ich dieselbe ganz speciell practisch und theoretisch dargestellt habe, und zwar in Bezug auf die weitere Verwandlung desselben in dem Aether anaestheticus durch Chlor, zwischen welchem und dem neuen Anästheticum, wie in den citirten Jahresberichten ganz ausführlich erörtert worden ist, noch 2 andere Derivate als Zwischenglieder liegen, deren Erzeugung für das neue Heilmittel bei der Operation nothwendig vermieden werden muss, und da solches sehr schwierig und absolut vielleicht gar nicht zu erreichen steht, wenn man direct Aethylchlorürgas und Chlorgas auf einander wirken lässt, so kann ich für die Erzielung eines von jenen Zwischengliedern völlig freien Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs nur das Verfahren anrathen, was ich im Jahresberichte für 1852 S. 155 hinzugefügt habe, zufolge dessen man das Aethylchlorürgas bis auf den Boden einer in der Entwickelung von Chlorgas begriffenen Mischung von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure einströmen lässt (wobei man sich zugleich auch von dem sonst nöthigen Sonnenlicht unabhängig macht und den Status nascendi dafür in Anwendung bringt), weil dann ausschliesslich nur der Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erzeugt wird, welcher während seiner Bildung nur in geringer Menge übergeht und daher nach Beendigung der Operation mit einem Zusatz von Wasser aus der Mischung abdestillirt werden muss. Die Herstellung der Mischungen dazu sowohl für das Aethylchlorür als auch für das Chlor und deren relative Quantitäten sind in dem Jahresberichte für 1852 ganz speciell angegeben worden.

Regnault hat zwar die, bei der directen Wechselwirkung zwischen Aethylchlorürgas und Chlorgas aus dem zunächst erzeug-

ten Vinylchlorür-Chlorwasserstoff durch Chlor unvermeidlich mehr oder weniger entstehenden weiteren Derivate durch eine fractionirte Rectification zu trennen gesucht, stiess aber dabei auf so grosse Schwierigkeiten, dass ihm bei der kleinen Menge, welche er bearbeitete, die Trennung durch sehr viele Fractionirungen wohl gelungen seyn mag, aber bei der Fabrikation grösserer Mengen dürfte sie wohl eben so weitläufig und kostbar wie unvollkommen auszuführen seyn, und werden wir daher bei dem käuflichen Mittel stets strenge nach beigemengten weiteren Derivaten davon zu fahnden haben.

Die zweite Bereitungsweise aus Essigsäure-Aldehyd mit Phosphorsuperchlorid besteht, wie auch die ausführlicheren Lehrbücher der organischen Chemie lehren, darin, dass man jene beiden Ingredienzen zu gleichen Atomgewichten vermischt und destillirt, wobei dieselben sich umsetzen nach

$$\frac{C^4H^8O^2}{PCl^5} = \begin{cases} PO^2Cl^3 \\ C^4H^8Cl^2 = C^4H^6Cl + HCl \end{cases}$$

in Phosphoroxychlorid, was zurückbleibt, und in Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, der abdestillirt.

Wie einfach dieses Verfahren auch aussieht, eben so schwierig und weitläufig ist dasselbe in der practischen Ausführung; denn wenn auch das Phosphorsuperchlorid in seiner Herstellung dazu keine besondere Schwierigkeiten machen könnte, so dürfte doch wohl jeder Apotheker von der Selbstbereitung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs abstehen, wenn er es dazu einmal unternehmen würde, den dazu erforderlichen Essigsäure-Aldehyd in grösserer Menge und von der chemischen Reinheit, welche derselbe hier zur Vermeidung anderweitiger schwer oder gar nicht abscheidbarer Alkoholderivate nothwendig haben muss, nach bekannten Vorschriften chemischer Lehrbücher herzustellen.

Wie übrigens der Vinylchlorür-Chlorwasserstoff auch aus den Nebenproducten bei der Bereitung des Chlorals gewonnen werden kann, und wahrscheinlich dadurch bereits billiger zu haben steht, wie gleich zu Anfang, ist specieller S. 413 dieses Berichts angegeben worden. — Die wichtigsten

Eigenschaften des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs sind nun folgende: Er bildet eine wasserhelle, sehr bewegliche und völlig neutral reagirende Flüssigkeit, welche süsslich und dann brennend schmeckt, angenehm obstähnlich riecht, sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst, entzündlich ist und mit grüner rauchiger Flamme verbrennt und durch Kalihydrat nur sehr schwer und vielleicht mit Bildung von Essigsäure-Aldehyd zersetzt wird. Das *specif. Gewicht* fand Regnault = 1,174 bei +17° und Schering (Archiv der Pharmacie CXCIII, 28 und Hager's Pharmaceut. Centralhalle XI, 381) = 1,24 bei +17°, woran Hager jedoch ein ? anschliesst, indem er das spec. Gewicht bei mittlerer Temperatur = 1,182 bis 1,185 gefunden haben will. Den *Siedepunkt* hat Regnault = +64°, Liebreich = +60 bis 62°,

Hager = +58 bis +59° und sowohl Schering als auch Krämer = +60° angegeben.

Von diesen Bestimmungen sind wohl jedenfalls 1,24 für das specif. Gewicht und +60° für den Siedepunkt als die richtigsten anzuerkennen. Die erwähnten Abweichungen sind wahrscheinlich auf beigemengte Körper zurückzuführen, aber es ist schwer zu sagen, welche sie waren; eine Beimischung von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff oder von Vinylchlorid kann nicht die Veranlassung gewesen seyn, weil der erstere 1,28 spec. Gewicht hat und bei +85° siedet, und das letztere bei +75° siedet und +1,372 spec. Gewicht besitzt; durch den ersteren würden mithin specif. Gewicht und Siedepunkt erhöht und durch das letztere wohl der Siedepunkt erniedrigt, aber das specif. Gewicht vergrössert werden. Dabei möge noch erwähnt werden, dass in der „Zeitschrift d. Oesterr. Apotheker-Vereins VIII, 392" bei der Aufnahme von Liebreich's Mittheilungen der Siedepunkt zu +162° angegeben wird, worin offenbar ein Schreib- oder Druckfehler von mehr als 100° besteht.

Schering, der nach seinen vorhin citirten Mittheilungen den Vinylchlorür-Chlorwasserstoff bereits fabrikmässig bereitet (das dazu befolgte Verfahren aber nicht hinzufügt) und in den Handel bringt, nennt denselben

Aethylidenum bichloratum und gibt darüber, ausser dem vorhin nach ihm erwähnten Siedepunkt und specif. Gewicht, noch Folgendes an: Chloroform hat einen Siedepunkt von +62°, der also dem von diesen neuen Präparat sehr nahe kommt, aber dafür besitzt das Chloroform ein specif. Gewicht von 1,5, wodurch es sich schon sehr verschieden davon zeigt. Zur Unterscheidung des Chloräthylidens vom Chloroform und zugleich von Acetylchlorür-Chlorwasserstoff kann man aber auch und am sichersten das ungleiche Verhalten dieser Körper gegen eine Lösung von Kali in Alkohol verwenden, denn während das Chloräthyliden dadurch fast gar nicht angegriffen wird (Jahresb. für 1858 S. 176), verwandelt sich damit das Chloroform nur langsam in Chlorkalium und ameisensaures Kali (Jahresb. für 1854 S. 165) und der Acetylchlorür-Chlorwasserstoff in Chlorkalium, Wasser und gasförmig weggehendes Acetylchlorür (am eben angef. Ort).

Den hier angeführten Differenzen kann man auch noch das ungleiche Verhalten der genannten Körper gegen Chlor hinzufügen (Jahresb. für 1858 S. 176): der Vinylchlorür-Chlorwasserstoff saugt nämlich schon im Dunklen begierig Chlorgas ein, um damit unter Erzeugung von Salzsäure weitere Derivate (Vinylchlorid etc) hervorzubringen, während Acetylchlorür-Chlorwasserstoff und Chloroform nur im Sonnenlichte von Chlor angegriffen werden, welches Chlor dann mit dem ersteren unter Austritt von Salzsäure weitere Derivate (Acetylchlorid etc) liefert, während es mit dem letzteren Salzsäure und Kohlensuperchlorid erzeugt.

Um endlich noch einmal die Angabe von Geuther & Beilstein (Jahresb. für 160 S. 188), nach welcher der Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Chloräthyliden) aus Aethylchlorür durch Chlor und

aus Essigsäure-Aldehyd durch Phosphorsuperchlorid für völlig identisch erklärt wird, zu prüfen und ausser allem Zweifel zu setzen, hat Krämer (Berichte der Deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 262) das Chloräthyliden nach beiden Vorschriften dargestellt, beide Präparate dann neben einander unter gleichen Umständen mit einer Lösung von Ammoniakgas in Alkohol vermischt, in eine Röhre eingeschmolzen, dann 12 Stunden lang einer Temperatur von +160° ausgesetzt, und er hat dabei aus beiden Präparaten gleichwohl nach

$$\left.\begin{array}{r}4(C^4H^6Cl+HCl)=C^{16}H^{32}Cl^8 \\ \hline 9NH^3\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}8NH^4Cl \\ \hline C^{16}H^{22}N\end{array}\right.$$

gegen 8 Atome *Salmiak* 1 Atom *Collidin* $=C^{16}H^{22}N$ (vergl. den Artikel „Vorlauf der Brantweinbrenner" in diesen Bericht S. 402) erhalten. Diese interressante Reaction kann also auch zur Erkennung und Nachweisung des Chloräthylidens benutzt werden, namentlich auch zur Unterscheidung desselben von dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, welcher sich flüssig mit Ammoniakgas nicht verändert, aber in Gasform damit zusammengebracht unter Bildung von Salmiak einen gasförmigen und brennbaren, aber noch nicht bestimmten Körper erzeugt.

Hager gibt ferner noch die folgenden, für die Beurtheilung der Richtigkeit und der Reinheit des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs wichtige Verhältnisse desselben an:

Vermischt man die Lösung in dem doppelten Volum Alkohol mit der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung und lässt man die Mischung etwa 2 Stunden lang kochen, so wird kein Kupferoxyd reducirt und als rothes Kupferoxydul abgeschieden. Eben so verhält sich auch der Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Liquor hollandicus) und alkoholfreies Chloroform, indem sie unter denselben Umständen kein rothes Kupferoxydul abscheiden.

Werden 5 Tropfen Vinylchlorür-Chlorwasserstoff mit dem 5fachen Volum Alkohol verdünnt, dann mit 10 Tropfen Ammoniakliquor und 5 Tropfen Kalilauge versetzt, nun mit 3 Tropfen einer Lösung von salpetersauren Silberoxyd vermischt und ruhig gestellt, so erfolgt nur sehr langsam eine Abscheidung von metallischen Silber. Dasselbe Verhalten zeigt auch Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, während Chloroform bekanntlich unter denselben Umständen die Reduction des Silbers sofort bewirkt.

Wird dieselbe Mischung gemacht, aber mit 5 Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali (anstatt 5 Tropfen Kalilauge), die Mischung dann einmal aufgekocht und ruhig gestellt, so erfolgt bei Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erst spät eine unbedeutende Reduction des Silbers, dieselbe aber viel rascher und stärker so wohl bei dem Acetychlorür-Chlorwasserstoff als auch beim Chloroform, so dass die oben aufschwimmende Schicht selbst trübe und geschwärzt erscheint.

Wenn man ferner nach Hager ein Stückchen Natrium mit Vinylchlorür-Chlorwasserstoff übergiesst, so erfolgt keine bemerk-

bare Reaction, auch nicht, wenn man gelinde erwärmt, und nur nach längerem Stehen wird das Natrium grau und matt, aber ohne wesentliche Veränderung des Volums. Unter gleichen Umständen findet bei dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff von dem Natrium aus eine starke Gasentwickelung statt, während das Natrium im Volum zunimmt, weiss und matt wird, indem es sich mit Chlornatrium incrustirt. Für das gewöhnliche weingeisthaltige Chloroform eignet sich diese Probe natürlich nicht.

Versetzt man endlich den Vinylchlorür-Chlorwasserstoff mit seinem gleichen oder doppelten Volum reiner concentrirter Schwefelsäure = $\dot{H}\ddot{S}$, so wird die Säure beim Schütteln damit weder gefärbt noch erwärmt.

Bromalum hydratum. Das im vorigen Jahresberichte S. 367 zuerst aufgeführte *Bromalhydrat* = $C^4H^2Br^3O^2+4HO$ schiesst nach Schering (Archiv der Pharmac. CXCIII, 24) in den angegebenen grossen, farblosen, triklinischen und dem Kupfervitriol ähnlich geformten Krystallen nur bei einer sehr verlangsamten Krystallysirung an, aber bei einer gewöhnlichen rascheren Verdunstung in weissen Nadeln. Es schmeckt und riecht dem Chloralhydrat ähnlich, und scheidet durch kalte concentrirte Schwefelsäure allerdings das flüssige wasserfreie Bromal ab, aber beim Erwärmen damit tritt Gasentwickelung und Ausscheidung von Brom ein. Eine Lösung desselben in Wasser darf nicht durch salpetersaures Silber getrübt werden. Auf den Organismus wirkt es vielmehr anästhesirend wie hypnotisch.

Chloralum. Alle im vorigen Jahresberichte S. 351 etc. mitgetheilten Bereitungsweisen des *Chlorals* = $C^4H^2Cl^3O^2$ für seine nachfolgende Verwandlung in das officinelle Chloralhydrat kamen bekanntlich auf die Bearbeitung des Aethyl-Alkohols = $C^4H^{12}O^2$ mit Chlorgas zurück, bis sich durch mehrere auf einander folgende Reactionen das Chloral und eine grosse Menge von freier Salzsäure erzeugt hatten, und ist dabei wiederholt bemerkt worden, dass diese Salzsäure dabei wohl grossentheils gasförmig weggehe, aber auch sich je nach den Umständen mehr oder weniger mit noch unverändertem Alkohol zu 2 HO und zu dem sehr flüchtigen Aethylchlorür = $C^4H^{10}Cl$ umsetze und dass dadurch ein nicht unbeträchtlicher Theil des Alkohols seiner Verwandlung in Chloral entgehe. Wegen seiner Flüchtigkeit muss dieses Aethylchlorür aus der heissen Chloralflüssigkeit natürlich in dem Maasse seiner Bildung immerwährend weggehen; da nun aber dasselbe auch fähig ist, durch Chlor in die Verwandlungsproducte der Reihe nach überzugehen, welche im Jahresberichte für 1854 S. 164 unter den Namen

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff	= $C^4H^6Cl+HCl$
Vinylchlorid	= C^4H^6+3Cl
Monochlorvinylchlorid . .	= $C^4H^4Cl+3Cl$
Bichlorvinylchlorid . . .	= $C^4H^2Cl^2+3Cl$

aufgestellt worden sind, wovon das erstere das kürzlich officinell gewordene und bereits S. 406—411 abgehandelte *Chloräthyliden*

und das letztere den (durch noch mehr Chlor in Chlorkohlenstoff übergehenden) *Aether anaestheticus* betrifft, und da dasselbe bei seinem Weggehen sich fortwährend mit dem die Chloralflüssigkeit durchströmenden freien Chlor mehr oder weniger im Verkehr befindet, so vermuthete Kräemer (Berichte der Deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 257), dass das Aethylchlorür dabei auch seinerseits und unabhängig von der Chloralbildung jene ihm angehörigen Substitutionsproducte, wenn auch nicht alle, so doch die ersteren erzeugen könne, und das Resultat seiner darüber angestellten Erforschung entspricht auch in so weit seiner Vermuthung, dass das Aethylchlorür wenigstens theilweise von dem mit ihm weggehenden Chlor wirklich verwandelt wird, dass aber die Producte davon auffallender Weise nicht ganz mit jener Reihe übereinstimmen. Für diese Erforschung hatte Krämer vortreffliche Gelegenheit dadurch, dass ihm der Dr. Schäffer aus der Fabrik von Schering in Berlin etwä 10 Pfnnd von der ölartigen Flüssigkeit zur Verfügung stellte, welche bei der Chloralbereitung von dem vorgeschlagenen Wasser und den eigends dazu angefügten Condensationsballons zurückgehalten wird. Diese Flüssigkeit musste demnach alle flüchtigen und condensirbaren Nebenproducte enthalten, welche bei der Erzeugung des Chlorals aus Alkohol eventuell entstehen und dabei fortwährend weggehen, theils unverändert und theils auf ihrem Wege durch Chlor noch weiter verändert.

Zunächst wurde aus der Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Menge von noch unverändertem Aethylchlorür vorabdestillirt, dessen zweckmässige Verwendung zum Erzeugen der Aethylamine kurz vorher Hofmann (Berichte der Deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 109) nachgewiesen hatte; dann wurde sie zur Entsäuerung mit kohlensauren Natron und darauf mit Wasser gewaschen, nun durch Schwefelsäure (welche auf die Bestandtheile nicht verändernd einzuwirken schien) entwässert, endlich einer wiederholt fractionirten Rectification unterworfen und die Fractionen ihren chemischen Verhältnissen entsprechend weiter gereinigt. Auf diese Weise hat Krämer daraus isolirt:

1. *Vinylchlorür Chlorwasserstoff* $=C^4H^6Cl+HCl$ oder das vorhin abgehandelte *Chloräthyliden*, welches nächst den Aethylchlorür der flüchtigste Theil von der genannten Flüssigkeit war und so reichlich darin vorkommt, dass Krämer daraus mehrere Pfunde völlig rein bekam. Da die höher siedenden, nachher folgenden Bestandtheile durch Kali zersetzt werden, so konnten Rückhalte davon aus der hauptsächlich das Chloräthyliden betreffenden Fraction leicht dadurch entfernt und dasselbe völlig rein erhalten werden, dass er dieselbe mit einer Lösung von Kali in Alkohol im geigneten Ueberschuss behandelte, dann destillirte, das übergegangene Chloräthyliden mit Wasser auswusch und entwässerte.

Das so erhaltene Chloräthyliden war dann völlig chemisch rein, zeigte alle davon bekannten Eigenschaften und sich auch völlig identisch mit dem aus Essigsäure-Aldehyd und Phosphorsuperchlorid (Jahresb. für 1860 S. 188) entstehenden Präparat. Den

Siedepunkt fand Krämer gleichwie schon Beilstein $= +60°$, welcher dafür mithin nun als festgestellt betrachtet werden muss (Regnault hatte ihn $= +64°$ gefunden und daher wohl noch nicht den reinen Vinylchlorür-Chlorwasserstoff in Händen gehabt).

2. *Acetylchlorür-Chlorwasserstoff* $= C^4H^6Cl + HCl$ oder das *Aethylendichlorid* der Chemiker und der *Liquor hollandicus* der Aerzte (Jahresb. für 1852 S. 133 und 1854 S. 164). Dieser Körper betraf hauptsächlich die auf das Chloräthyliden folgende Fraction, und konnte, da er sich bekanntlich durch Kali in Chlorkalium, Wasser und Acetylchlorür zersetzt (Jahresb. für 1858 S. 175—176), nur durch wiederholte fractionirte Rectificationen völlig isolirt erhalten werden. In dieser Weise nun völlig rein dargestellt, zeigte er alle Eigenschaften, welche davon bereits bekannt sind, nur fand Krämer den Siedepunkt desselben $= +85°$ gleichwie Dumas, während ihn Liebig $= +82°,4$, Regnault $= +82°,5$ und Despretz $= +85°,85$ angeben; der Siedepunkt ist daher wohl am richtigsten zu $+85°$ anzunehmen.

Dieser Acetylchlorür-Chlorwasserstoff ist, wie in den citirten Jahresberichten nachgewiesen worden, eine isomerische oder metamerische Modification von dem vorhergehenden Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, welcher unter anderen Umständen erhalten wird, als wie bei der Chloralbereitung vorliegen, so dass hier sein Auftreten gar nicht vorhergesehen werden konnte und Krämer überraschen musste; da nun bei der Chloralbildung wohl nicht eine Erzeugung von Aethylen angenommen werden kann, so glaubt Krämer die Bildung desselben einer directen Einwirkung des Chlors auf das Aethylchlorür zuschreiben zu müssen (da aber hierbei nach bisherigen Erfahrungen zunächst immer nur Vinylchlorür-Chlorwasserstoff $= C^4H^6Cl + HCl$ erzeugt werden kann, so scheinen wir wohl zu der Annahme berechtigt, dass sich derselbe auch wirklich bildete und dann unter den hier obwaltenden Umständen grossentheils unverändert erhielt, aber einen Theil nach isomerisch oder metamerisch in den Acetylchlorür-Chlorwasserstoff verwandelte). Auch von diesem Körper bekam Krämer aus der rohen Flüssigkeit sehr beträchtliche Mengen.

3. *Acetylchlorid* $= C^4H^6 + 3Cl$ oder das *gechlorte Aethylendichlorid* der Chemiker, welches bis jetzt noch keine medicinische Anwendung gefunden hat, und welches die letzte Fraction der rohen Flüssigkeit ausmachte (nach welcher in der Retorte nur noch ein theerartiger Körper übrig war). Durch wiederholte Rectificationen bekam Krämer davon sehr ansehnliche Mengen völlig rein und von constanten Siedepunkte $= +115°$, wie ihn schon Regnault dafür angegeben hat. Ausserdem zeigte derselbe auch alle die Eigenschaften, welche davon bekannt sind, namentlich die, dass er sich mit Kali in Chlorkalium, Wasser und in das

Zweifach-gechlorte Aethylen (Formylchlorid) $= C^4H^4Cl^2$ der Chemiker verwandelt, welches bei $+37°$ siedet (während Regnault den Siedepunkt zwischen $+35°$ und $+40°$ angibt) und welches die interessante Eigenschaft besitzt, sich selbst in hermetisch ver-

schlossenen Gefässen allmälig in eine weisse feste amorphe Masse umzuwandeln, ohne wie Krämer jetzt gefunden hat, seine procensche Zusammensetzung zu verändern.

Das Auftreten von Acetylchlorid unter den secundären Producten bei der Chloralbereitung erscheint nicht minder überraschend, wie das von dem Acetylchlorür-Chlorwasserstoff, indem man dabei vielmehr die Bildung von dem damit isomerischen oder metamerischen Vinylchlorid aus dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff durch das Chlor hätte erwarten sollen. Diesem Chlor lagen nämlich hier zur weiteren Verwandlung sowohl dieser Vinylchlorür-Chlorwasserstoff als auch der Acetylchlorür-Chlorwasserstoff vor, um aus dem ersteren Vinylchlorid und aus dem letzteren Acetylchlorid hervorzubringen, und da, wie in den citirten Jahresberichten nachgewiesen ist, das Chlor auf den ersteren schon im Dunklen, aber auf den letzteren erst im Sonnenlichte einwirkt, so scheint man wohl zu der Annahme berechtigt, dass sich aus dem ursprünglichen Aethylchlorür durch das Chlor immer erst Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erzeugt, wovon ein grosser Theil unverändert bleibt, welches unter den hier obwaltenden Umständen aber auch theilweise in den isomerischen Acetylchlorür-Chlorwasserstoff und theilweise in Vinylchlorid übergeht, welches letztere bei seiner Entstehung sogleich isomerisch oder metamerisch in Acetylchlorid verwandelt wird.

Diese Nachweisungen sind sehr bedeutungsvoll, weil sie zeigen, wie man bei der Chloralbereitung namentlich da, wo sie im Grossen betrieben wird, mehrere wichtige, sonst umständlich darstellbare und dadurch kostspielige Körper, welche man bisher dabei nicht beachtete und verloren gab, leicht massenhaft als Nebenproducte gewinnen kann, nämlich 1) *Aethylchlorür* für Chemiker und zur Bereitung des officinell gewordenen Chloräthylidens; 2) *Chloräthyliden* (Vinylchlorür-Chlorwasserstoff) als schon fertig gebildet; 3) *Acetylchlorür-Chlorwasserstoff* (Liquor hollandicus) als schon fertig gebildet sowohl für Chemiker als auch für Aerzte, und 4) *Acetylchlorid* für Chemiker. Ausserdem können alle diese 4 Körper auch in so weit, als man sie nicht als solche verbraucht zur Bereitung des officinellen Kohlensuperchlorürs = C^2Gl^3 verwendet werden. In Folge dessen muss auch der Preis für alle diese Körper sinken oder die gleichzeitige Erzielung derselben ein lukrativeres Geschäft werden, und darin dürfte vielleicht z. B. auch der Grund zu der Angabe von Schering (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIV, 213) liegen, nach welcher es ihm der gesteigerte Consum bereits möglich gemacht habe, den anfänglich hohen Preis für das Chloräthyliden schon jetzt herabzusetzen.

Berlandt (Archiv der Pharmac. CXCIV, 112) sucht zu zeigen, dass die von Franz & Streit (Jahresb. für 1869 S. 365) beim Einleiten von Chlorgas in Alkohol beobachten und mit Abscheidung von Kohle etc. verbundenen Detonationen gerade nicht durch Sonnenlicht bedingt werden, sondern vielmehr durch eine starke Erhitzung, welche erfolgt, wenn man das Chlorgas im zu raschen Strom in den Alkohol einleitet; denn als er einen langsamen

Strom von Chlorgas unter directen Sonnenstrahlen in Alkohol einleitete, erfolgte keinerlei Detonation, wohl aber sehr stark selbst im völligen Dunkeln, wenn das Chlorgas rasch in den Alkohol einströmte. Berlandt's Erklärung erscheint danach ganz richtig, ob aber die Sonnenstrahlen nicht auch dadurch einen Antheil daran nehmen, dass sie die Einwirkung des Chlorgases beschleunigen, erscheint damit wohl nicht ausgeschlossen.

Lieben (Berichte der Deutsch. Chemischen Gesellschaft in Berlin III, 909) hat ferner in Rücksicht auf die Entstehung und Bereitung des Chloralhydrats 2 sehr wichtige Thatsachen durch Versuche nachgewiesen.

Die *erste* thatsächliche Nachweisung besteht darin, dass das Endresultat der Einwirkung des Chlors auf absoluten Aethyl-Alkohol, wie und in wie weit man dieselbe auch treiben mag, immer nur das nachher ebenfalls als officinell aufgeführte Chloralalkoholat ist, dass also die bereits schon für durchaus nothwendig befundene Behandlung des schliesslichen Reactionsproducts mit concentrirter Schwefelsäure nicht blos, wie bisher angenommen wurde, eine Reinigung des Chlorals und eine Deshydratisirung von etwa erzeugtem Chloralhydrat bewirkt, sondern wesentlich auch eine Wegnahme des Alkohols aus dem Chloralalkoholat zum Zweck hat, und sieht man daraus leicht ein, wie wesentlich und durchaus nothwendig eine gründliche Behandlung des Reactionsproducts mit concentrirter Schwefelsäure ist, wenn man daraus ein reines Chloral und aus diesem wiederum mit Wasser ein reines Chloralhydrat erzielen will.

Unter gewissen Umständen kann das Endproduct allerdings auch schon Chloralhydrat enthalten, aber die Menge desselben ist immer nur gering und muss dasselbe daher als ein zufälliges Nebenproduct angesehen werden.

In Folge dieser Erfahrung glaubt Lieben doch die im vorigen Jahresberichte S. 352 nach ihm referirte Theorie der Bildung des Chlorals beibehalten und darin nur die letzte Reaction der Salzsäure auf das dreifach gechlorte Acetal nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{22}Cl^3O^4 \\ HCl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^4H^{10}Cl \\ C^8H^{14}Cl^3O^4 \end{matrix}\right.$$

abändern zu müssen, zufolge welcher die Salzsäure kein Wasser und nur 1 Atom Aethylchlorür abspalten würde, um $C^8H^{14}Cl^3O^4$ d. h. Chloralalkoholat $= C^4H^2Cl^3O^2 + C^4H^{12}O^2$ zurück zu lassen. Allein, wie schon in dem citirten Jahresberichte S. 355 berechnend nachgewiesen, ist die Ausbeute an Chloral der ganzen Theorie wenig günstig.

Die *zweite* Erfahrung besteht dann darin, dass Lieben die bei der Bearbeitung des absoluten Alkohols mit Chlor auftretende Menge von Aethylchlorür und dessen Chlor-Substitutionsproducte in den Condensationsvorlagen (vgl. die Beobachtungen von Krämer S. 413 dieses Berichts) stets um Vieles geringer fand, als er nach seiner Theorie erwartet hatte, und ist er daher der Ansicht, dass sich von dem Aethylchlorür während der Ope-

ration ein erheblicher Theil mit Alkohol in Aether $=C^8H^{20}O^2$ und Salzsäure umsetzte und dass dieser Aether dann durch das zuströmende Chlor unter Austritt von Salzsäure in Dichloräther $=C^8H^{16}Cl^2O^2$ verwandelt werde. Dieser Körper siedet zwischen $+140°$ und $147°$, und glaubt Lieben das Vorkommen desselben sowohl in der rohen Chloralflüssigkeit als auch in dem davon abgedunsteten und in den Vorlagen condensirten Liquidum annehmen zu können (in den letzten fand ihn Krämer jedoch nicht), weil die Eigenschaften beider Nebenproducte ganz darauf hindeuteten. Weitere Erforschungen beider Nebenproducte, wie sie Krämer mit dem eben erwähnten condensirten Liquidum begonnen hat, würden also darauf Rücksicht zu nehmen haben. Lieben hält es auch für möglich, dass der Dichloräther sich bei seinem Auftreten mehr oder weniger noch weiter mit Alkohol umsetzen könne, um damit Aethyloxychloräther etc. zu erzeugen.

Wir sehen hieraus, dass der Process der Chloralbildung durch secundäre Producte immer complicirter wird, und dass dabei noch viel zu erforschen übrig geblieben ist (vgl. den Artikel „Crotonaldehyd" in diesen Bericht).

Chloralum purum. Das reine *Chloral* $=C^4H^2Cl^3O^2$ verwandelt sich, wie Personne (Compt. rend. LXXI, 227) gefunden hat, durch nascirenden Wasserstoff, wenn man nämlich eine Lösung des Chlorals mit Schwefelsäure oder Salzsäure schwach ansäuert und Drehspäne von Zink hineinwirft, in Essigsäure-Aldehyd $= C^4H^8O^2$, jedoch nicht bloss in seiner gewöhnlichen Form, sondern auch in mehreren seiner isomerischen Formen, namentlich in Paraaldehyd. Die Verwandlung erfolgt also durch Wegnahme der $3Cl$ und Einsetzung von $3H$. Dass auch das Chloralhydrat diese Reduction durch nascirenden Wasserstoff erfährt, werde ich weiter unten nach Rieckher angeben (Man sollte daher auch wohl annehmen können, dass der Chloralbildung aus Aethylalkohol immer erst die Bildung von Essigsäure-Aldehyd vorhergehe).

Gleichwie schon Kyburg (Annal. der Chemie und Pharmacie CVI, 253) 1858 gefunden hat, zeigt jetzt auch Personne, dass das reine Chloral gasförmiges Ammoniakgas absorbirt und damit in einen dem Aldehyd-Ammoniak ($= C^4H^8O^2+NH^3$) analogen Körper von der Formel $C^4H^2Cl^3O^2+NH^3$ übergeht, welcher fest, schmelzbar und sublimirbar ist, und welcher dem gewöhnlichen Aldehydammoniak ähnlich riecht. Das Chloral weist dadurch eine völlige Aldehydnatur aus und muss daher um so mehr als ein Essigsäure-Aldehyd angesehen werden, worin $3H$ durch $3Cl$ ersetzt worden sind.

Lässt man aber die Absorption des Ammoniakgases nicht langsam vorgehen, sondern so rasch, dass sich die Masse erhitzt, so verwandelt sich das Chloral mit dem Ammoniakgase nach

$$\frac{C^4H^2Cl^3O^2}{NH^3}\Big\} = \Big\{\frac{C^2H^2Cl^3}{C^2H^2O^2+NH^2}$$

in Chloroform und in Formamid.

Ueber das reine *Chloral* $=C^4H^2Gl^3O^2$ gibt ferner Schering (Archiv der Pharmacie CXCIII, 25) an, dass es ein wasserhelles, scharf und stechend riechendes Liquidum sey, welches 1,5 specif. Gewicht habe, bei +99° siede (welcher Siedepunkt somit um +5° von dem nach bisherigen Angaben im vorigen Jahresberichte S. 354 aufgenommenen abweicht) und welches sich mit 2 Atomen Wasser leicht und unter starker Selbsterhitzung vereinige, um damit das *Chloralhydrat*,

Chloralum hydratum $=C^4H^2Gl^3O^2+2HO$ hervorzubringen, welches dann beim Erkalten krystallinisch erstarre, und welches im vorigen Jahresberichte S. 351 bis 367 als ein neues viel versprechendes Heilmittel nach den bis dahin darüber vorliegenden älteren und rasch auf einander gefolgten neuesten Studien abgehandelt worden ist, an die auch das Jahr 1870 wiederum mehrere mit wichtigen und interessanten Resultaten und Berichtigungen ausgeführte Arbeiten anschliesst, hervorgerufen durch die vortrefflichen Erfolge der Anwendung desselben als Hypnoticum etc., welche ihm nicht allein einen bleibenden Platz unter den wichtigen Heilmitteln sicher gestellt, sondern auch den Gebrauch desselben, ungeachtet des anfänglich so hohen Preises von 60, 70 und selbst 80 Thaler pro Pfund, so erstaunlich rasch und allgemein, wie wohl keines anderen Mittels, in alle civilisirten Länder eingeführt haben. Wegen dieses Preises und wegen der nach allen Seiten hin immer häufiger und massenhafter verlangten Quantitäten des Chloralhydrats wurde, wie ich schon im vorigen Jahresberichte referirte, die Bereitung desselben allerwärts auch von Speculanten in Angriff genommen und in immer grösserem Maasstabe betrieben, so dass es gegenwärtig Fabriken giebt, welche wöchentlich 500 bis 1200 Pfund produciren, und deren Concurrenz jenen hohen Preis schon am Schluss des Jahres 1869 auf 4 bis 5 Rthlr pro Pfund herabgedrückt hatte und damit auch die Bereitung im Kleinen, namentlich in Apotheken gegenwärtig schon ganz unterdrückt oder auf vereinzelte Unternehmungen aus Interresse beschränkt hat. Aus Wahrnehmungen von Schering (am angef. O. S. 25) geht nun hervor, dass der Preis für das Chloralhydrat fernerhin eher wieder etwas höher werden als noch mehr sinken dürfte, theils weil Fabriken in England und Nordamerika, in welchen beiden Ländern gerade die grössten Massen von Chloralhydrat verbraucht werden, wegen zu hoher Spirituspreise noch nicht zu Hülfe kommen, und theils weil die Fabrikation desselben wegen der steten sorgfältigen Ueberwachung der Operation und wegen des durch die Belästigung von Chlor- und Salzsäure-Dämpfen öfter unvermeidlich werdenden Wechsels der Arbeiter etc. von der Gross-Industrie nicht in die Hand genommen werden wird, in Folge dessen die Darstellung immer noch auf nur so viele deutsche Etablissements beschränkt geblieben ist, dass sie die auch jetzt noch immer zunehmenden grossartigen Aufträge nur durch ihnen möglich werdende Theil-Lieferungen zu effectuiren, feste Lieferungs-Contracte aber nicht abzuschliesssn vermögen. Ausserdem können die Anforderungen,

welche man jetzt an die Beschaffenheit des Chloralhydrats für den Arzneigebrauch zu machen berechtigt ist, und worüber nachher ein Weiteres vorkommen wird, den Kaufpreis auch nur um etwas erhöhen.

Wenn der Apotheker somit das Chloralhydrat aus Fabriken zu beziehen Veranlassung hat, so müssen ihm auch sichere Mittel und Wege genug zu Gebote stehen, um die richtige Beschaffenheit eines so bedeutungsvollen Mittels unzweiffelhaft beurtheilen und ein sich fehlerhaft zeigendes Präparat zweckmässig verbessern oder zurückweisen zu können. Die Arbeiten, welche mir jetzt für das verflossene Jahr 1870 zu Referaten vorliegen, von Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 9; 33; 94; 155; 233 und 254), Roussin (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XI, 111), Personne (das. 205), Rieckher (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIII, 13), Flückiger (das. 201) und Schering (Archiv der Pharmacie CXCIII, 25) weisen nun zur Genüge aus, dass das, was in beiden Beziehungen darüber im vorigen Jahresberichte mitgetheilt worden ist, bei weiten noch nicht ausreichte, und dass sowohl in der Bereitung als auch in der Kennzeichung und Prüfung eines vollendeten und allein nur zulässigen Chloralhydrats noch wesentliche Berichtigungen und Erweiterungen zu ermitteln übrig geblieben waren. Namentlich in Betreff der Kennzeichen weisen sie aus, dass für die Erforschung derselben sowohl im vorigen als auch wieder in dem gegenwärtigen Jahre zum Theil wohl ganz reine Proben, aber auch mehr oder weniger mit fremden Körpern untermengte und selbst ganz falsche vorgelegen haben, wie z. B. die Präparate von Thomson (Jahresb. für 1869 S. 362) und von Roussin (am vorhin citirten O.) als *Chloralalkoholat* erkannt worden sind, welches sich auch als Beimischung in dem Chloralhydrat gezeigt hat, und dem ich, da es vielleicht neben demselben auch eine Bedeutung als Heilmittel zu erlangen scheint, nachher einen besonderen Artikel widmen werde. Dass aber auch diese neuen Bestrebungen noch Manches zu erforschen und zu präcisiren übrig gelassen haben, wird sich aus den folgenden speciellen Referaten darüber von selbst ergeben. Was die

Bereitung des Chloralhydrats anbetrifft, so hat Personne nach dem seit 1834 bekannten Verfahren von Dumas aus 2700 Grammen absolutem Alkohol reines Chloralhydrat dargestellt und 5000 Grammen davon bekommen, eine Ausbeute, welche wiederum zu Gunsten der im vorigen Jahresberichte S. 352 aufgestellten esrten Theorie über die Bildung desselben aus Alkohol spricht. Das Verfahren von Dumas ist ungefähr dasselbe wie das von Liebig, und nur darin verschieden, dass man das durch die 2-3 fache Volummenge Schwefelsäure zur Abscheidung gebrachte Chloral nicht von der Säure abnimmt und für sich rectificirt, sondern direct von derselben bis auf einen kleinen Rest abdestillirt und dann eben so noch einmal mit seinem gleichen Volum Schwefelsäure behandelt, um es nun durch Destillation mit gebranntem Kalk völlig von Salzsäure zu befreien und hierauf mit Wasser in Chloralhydrat zu verwandeln (S. den vorigen Jahresbericht S. 354).

Rieckher hat die Bereitung des Chloralhydrats in grösseren Mengen unternommen, aber wieder fallen gelassen, als er etwa 16 Pfund davon erzielt hatte und der Kaufpreis desselben auf 20 und selbst 15 Thaler pro Pfund gesunken war, so dass er nun schon die Selbstbereitung nicht mehr für lohnend erachtete. Dieses Sinken sucht er sich aus der Einführung der von Müller & Paul (Jahresb. für 1869 S. 356) angegebenen Bereitungsweise zu erklären, welche einfacher erscheine und Chloralhydrat direct liefere, während er es nach seinen Erfahrungen zur Erzielung eines völlig reinen Präparats für durchaus nothwendig erklärt, dass man erst reines Chloral darstelle und dieses dann mit Wasser in Chloralhydrat verwandele, worin Rieckher gewiss Recht hat, weil die Schwefelsäure am besten andere Producte und darunter auch wohl, wenigstens nach den Eigenschaften zu urtheilen, den Alkohol aus dem Chloralalkoholat wegnimmt, aber das Sinken des Preises dürfte doch wohl im Wesentlichen durch die Concurrenz der im grösseren Masstabe betriebenen Fabriken hervorgerufen seyn (Vgl. den nachher folgenden Artikel „Chloralum alkoholatum").

Flückiger geht noch weiter in den Forderungen, indem er das gewöhnlichem Hutzucker ähnlich aussehende und in aus kleinen Krystallchen conglomerirten Massen und Krusten vorkommende Chloralhydrat verwirft, weil es häufig nicht völlig rein sey und, wenn es auch rein befunden würde, doch ein nur wenig erfreuliches äusseres Ansehen habe, und dagegen das in isolirten grösseren glasklaren Krystallen angeschossene Präparat zum Arzneigebrauch allein nur für zulässig erklärt, wenn es auch wie wohl ohne Zweifel ein wenig theurer zu stehen komme. Darin dürfte wohl Jeder mit Flückiger einverstanden seyn, indem solche Krystalle schon beim ersten Anblick einige nicht zu unterschätzende Andeutungen für ihre Richtigkeit und Reinheit gewähren, und da nun das Chloralhydrat je nach der Krystallisationsweise in Prismen und in rhomboidalen Tafeln anschiessen kann, so ist Ref. ausserdem noch der Ansicht, dass man nur das in Tafeln angeschossene Präparat gesetzlich vorschreiben möge, weil es sich in dieser Form sogleich von dem so leicht in langen schönen Prismen krystallisirenden Chloralalkoholat unterscheidet, während Flückiger das Chloralhydrat in isolirten, durchsichtigen, farblosen Prismen oder Nadeln beansprucht. Flückiger hat dann Versuche angestellt, um zu erfahren, wie man ein unreines Chloralhydrat am besten reinigen und zugleich in grössere isolirte Krystalle verwandeln kann:

Durch *Umschmelzen* und *Destilliren* waren fremde Beimischungen nicht leicht daraus zu beseitigen, auch wurde dabei immer nur ein unansehnliches Präparat erzielt. Aus einer allmälig erfolgenden Lösung von 4 Theilen Chloralhydrat in 1 Theil *Wasser* bekam Flückiger durch die Abkühlung bis zu 0° keine wohl ausgebildete Krystalle. Mit *Alkohol* und *Aether* konnten wegen der so leichten Löslichkeit darin ebenfals keine isolirte oder schöne Krystalle erzielt werden. Wasserfreier Weingeist kann hier nicht an-

gewandt werden, weil er mit Chloral das erwähnte Chloralalkoholat erzeugt. Vortrefflich gelingt dagegen eine Krystallisation mit *Chloroform* und *Benzol*, aber das erste ist für diesen Endzweck zu theuer, und das letztere Lösungsmittel liess sich nicht vollständig von den Krystallen entfernen. Aus einer bei +30° bis +40° gebildeten Lösung von 1 Theil Chloralhydrat in 5 bis 6 Theilen Terpenthinöl erhält man beim Erkalten die prachtvollsten Tafeln und Blätter, allein das Terpenthinöl hat denselben Uebelstand, wie das Benzol. Aus *fetten Oelen* kann man das Chloralhydrat, obwohl es sich reichlich darin löst, wie leicht begreiflich, nicht gut wieder gewinnen. *Petroleumäther* löst das Chloralhydrat in gelinder Wärme gut auf, lässt dasselbe jedoch beim Sinken der Temperatur so rasch wieder ausscheiden, dass wohl isolirte und schöne, aber nur kleine und unansehnliche Krystalle auftreten, Flückiger vermuthet aber doch, dass derselbe bei der Bearbeitung grösserer Mengen sich vortheilhafter erweisen könnte. Ein recht befriedigendes Resultat bekam Flückiger dagegen endlich mit *Schwefelkohlenstoff*, so dass er die Krystallisirung mit demselben empfehlen zu dürfen glaubt. Nach seinen Versuchen bedarf 1 Theil Chloralhydrat bei +15° bis +18° etwa 45, aber noch unter dem Siedepunkte nur 4 bis 5 Theile Schwefelkohlenstoff, und setzt eine solche Lösung beim langsamen Erkalten das Chloralhydrat in sehr schönen, unter günstigen Umständen bis 1 Zoll langen Prismen ab, welche sich leicht sammeln lassen, an der Luft sehr leicht den anhängenden Schwefelkohlenstoff verlieren, weder sauer reagiren noch an der Luft feucht werden, auch wenn das angewandte Fabrikat sauer war und an der Luft feucht wurde. Mit dem anhängenden Schwefelkohlenstoff gehen auch bis zu 3,3 Procent von dem Chloralhydrat weg, welcher Verlust sich jedoch sehr vermindert, wenn man den Schwefelkohlenstoff durch einen kalten Luftstrom davon wegblasen lässt, und vielleicht noch mehr, wenn man etwas Petroleumäther zufüge oder mit einer Centrifugalmaschine wirken lasse, was Flückiger aber nur vermuthet.

Der von den Krystallen abgeschiedene Schwefelkohlenstoff enthält dann etwaige fremde Beimengungen und mehr Chloralhydrat, als wie er direct in der Kälte löst; man verwendet ihn ohne Weiteres zum Krystallisiren neuer Portionen, bis sich die fremden Beimischungen des Chloralhydrats darin so angehäuft haben, dass man ihn zum Wiedergebrauch durch Rectification davon erst wieder befreien muss. Ob dabei der Rückhalt an Chloralhydrat gewonnen werden kann, hat Flückiger nicht angegeben, sondern er bemerkt nur, dass die Krystallisirung nicht ohne allen Verlust an Chloralhydrat und an Schwefelkohlenstoff verlaufe und das erstere dadurch entsprechend etwas vertheuert werde. Wenigstens dürfte wohl ein gewisser Theil davon mit dem Schwefelkohlenstoff übergehen, den man aber mit Wasser ausschütteln könnte, wenn man eine andere Anwendung davon machen wollte. Selbstverständlich muss der hierzu anzuwendende Schwefelkohlenstoff rein seyn, wie solches mit dem käuflichen wohl meist nicht der Fall

ist (sollte man ihn für diesen Endzweck nicht auch nach der für die Prüfung der nachher folgenden ätherischen Oele angegebenen einfachen Behandlung hinreichend rein erhalten können?).

Wegen der Flüchtigkeit, des üblen Geruchs etc. des Schwefelkohlenstoffs ist das Krystallisiren des Chloralhydrats damit ohne Zweifel eine widerwärtige Operation, welche für kleine Mengen in Apotheken immerhin ihre Bedeutung haben kann, wiewohl sie das Chloralhydrat in Prismen liefert; aber wie wird sich dieselbe bei einem Fabrikanten, der jede Woche 500 bis 1200 Pfund producirt, wohl gestalten? meiner Ansicht nach dürfte er die Fabrikation dieses Artikels lieber ganz aufgeben, als sich dieser Krystallisationsweise fügen. Aus diesem Grunde glaube ich noch anderseitige Angaben über die Krystallisirung des Chloralhydrats zur Erprobung der besten Art hier zusammenstellen zu sollen:

Durch Auflösen des Chloralhydrats in einer gleichen Gewichtsmenge Wasser und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure unter einer Glasglocke oder im Vacuo bekamen schon Liebig und Dumas das Präparat in grossen rhomboidalen Säulen, und hat daher Flückiger, dem die Krystallisirung mit Wasser nicht gelang, vielleicht zu kleine Mengen dazu angewandt oder andere ungünstige Verhältnisse dabei walten lassen.

Durch Schmelzen, langsames Erkalten und Abgiessen eines gewissen noch flüssigen Theils haben Müller & Paul (Jahresb. für 1869 S. 362) eine reichliche und schöne Krystallisation (in welcher Form?) erzielt. Wenn Flückiger solches nicht so gelingen wollte, so hat er dabei vielleicht eine zu kleine Menge angewandt oder zu rasch erstarren gelassen. Im Grossen gelingen bekanntlich solche Operationen immer besser und vollkommener, wie im Kleinen, und eine vortreffliche in glasklaren Tafeln angeschossene Probe, welche mir ein Fabrikant mittheilte ohne sein Geheimniss zu verrathen, hat derselbe vermuthlich nur auf diese einfache Weise erzielt, welche gewiss jeder Fabrikant bereitwillig in die Hand nehmen wird, zumal er den abgegossenen und dann erstarrenden Theil bei einer neuen Schmelzung etc. leicht wieder zufügen kann. Selbstverständlich kann dabei kein noch unreines, sondern nur ein vorher schon völlig rein hergestelltes Chloralhydrat angewandt werden.

Vielleicht hat der genannte Fabrikant dabei auch noch irgend einen Zusatz gemacht, wie z. B. Aether, welchen Rieckher auf die Weise verwandte, dass er 100 Theile rein dargestelltes Chloral mit 10 Theilen Aether vermischte und nun erst das zur Bildung des Hydrats nöthige Wasser zufügte, um dadurch die gänzliche Erstarrung zu einer Krystallmasse zu verhindern, und in Folge dessen er das Chloralhydrat auch in Gestalt von glanzhellen (glasklaren?), farblosen, aber unregelmässigen Krystallen erhielt, deren Form er nicht genauer angibt. — Ueber die

Eigenschaften und die sich daran schliessenden *Prüfungen* des Chloralhydrats habe ich das Folgende vergleichend mit unseren bisherigen Wissen darüber vorzuführen:

a. Die *äusseren Formen* des Chloralhydrats sind im Vorhergehenden bei der damit zusammenhängenden Erzeugung derselben besprochen worden, und findet sich dabei zugleich auch die Form bezeichnet, welcher für den Arzneigebrauch der Vorzug einzuräumen seyn würde.

b. Der *Geschmack* ist jetzt auch wieder von Personne, wie früher von Anderen, als sehr widrig, scharf und dem reinen Chloral ähnlich befunden worden.

c. Der *Geruch* des Chloralhydrats bedarf jedenfalls noch genauer studirt und präcisirt zu werden: Ref. findet ihn, wie schon im vorigen Jahresberichte S. 355 angegeben, beim frisch und rein dargestellten Chloralhydrat vollkommen mit dem von reifen Melonen vergleichbar; nun aber bezeichnen ihn frühere Chemiker als „ätherisch stechend" und jetzt auch wieder Personne als „penetrant" und dem reinen Chloral ähnlich, aber schwächer, während Flückiger und Schering den „stechenden" Geruch als dem reinen Chloralhydrat nicht angehörend erklären und der Letztere ihn bestimmt einem geringen Gehalt an freien Chloral zuschreibt, welcher Angabe Ref. beipflichtet, dem auch der „stechende" Geruch mit

d. Dem *Verhalten* des Chloralhydrats beim *Aufbewahren* im Zusammenhang zu stehen scheint, welches ebenfalls noch einer längeren und öfter prüfenden Beobachtung unterzogen werden muss, indem noch zu wenige und unzulängliche Wahrnehmungen darüber mitgetheilt worden sind. Denn alle früheren Angaben darüber, welche mehr beiläufig als gründlich erforscht gemacht worden zu seyn schienen, reducirten sich nur darauf, dass völlig trocknes Chloralhydrat in gut schliessenden Gläsern unverändert bleibe, im feuchten Zustande aber eine ähnliche Veränderung erfahre wie das reine Chloral. Gegenüber der Forderung von Emele (Jahresb. für 1869 S. 365) und Anderen, dass das Chloralhydrat völlig trocken seyn müsse, ist im practischen Leben häufig darüber geklagt worden, dass es eine *feuchte* Beschaffenheit habe und daher wohl nicht ordentlich getrochnet sey oder Wasser aus der Luft anziehe. Nach Personne soll das Chloralhydrat selbst sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, und Flückiger endlich gibt kurz an, dass das aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Präparat (an der Luft?) *nicht feucht* werde. Ref. hat reines, anscheinend trocknes Chloralhydrat sowohl in den dem Hutzucker ähnlichen Krystallmassen als auch in glasklaren isolirten Tafeln in Gläser mit getalgten Stöpseln eingeschlossen und zur Aufbewahrung in einen Schrank gestellt; schon nach kurzer Zeit erschienen beide Präparate an der Oberfläche und auch die Innenwand der Gläser deutlich mit einer Feuchtigkeit beschlagen, welche nachher nur sehr langsam noch zunahm, und mit welcher zugleich auch der „stechende" Geruch nach freiem Chloral eintrat. Es will demnach scheinen, wie wenn sich das Chloralhydrat von selbst in Wasser und in Chloral spalten könne, unter den Druck in den luftdicht schliessenden Gläsern aber nur oberflächlich und

begrenzt, an der Luft dagegen vielleicht rascher, aber wegen der Abdunstung beider getrennten Glieder, zugleich mit noch unverändertem Chloralhydrat, weniger bemerkbar. Einen geringen durch den „stechenden“ Geruch erkennbaren Gehalt an freien Chloral erklärt Schering jedoch für unwesentlich, weil dasselbe beim Auflösen des Chloralhydrats in Wasser sich sofort auch in Chloralhydrat verwandele. Die von Liebreich eingeführte Verordnungsweise (Jahresb. für 1969 S. 365) als Lösung in Wasser ist daher vor jeder anderen Dispensationsweise unbedingt beizubehalten.

e. Der *Schmelzpunkt* des Chloralhydrats ist nach Personne +46°, nach Flückiger +49° und für grössere Massen selbst bis zu +54° höher. Diese Angaben stimmen nahe überein, aber der Letztere fügt hinzu, dass nicht ganz reine Proben schon in einer niedrigeren Temperatur zu schmelzen pflegten. Eben so würden sich fremde Körper andeuten, wenn das Chloralhydrat bei der erwähnten Temperatur nicht völlig klar und farblos schmelzen wollte.

f. Der *Siedepunkt* des Chloralhydrats tritt nach dem vorherigen Schmelzen nach Personne bei +96 bis +98 und nach Flückiger bei +97°,5 ein. Martius & Mendelssohn-Bartholdy (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 445) haben zuletzt auf Grund zahlreicher Beobachtungen den Siedepunkt des reinen Chloralhydrats auf +95° festgestellt, und muss diese Bestimmung wohl als völlig richtig angenommen werden. Auch kann sich dasselbe in Folge einer geringen Tension bei jeder anderen niederen Temperatur verflüchtigen. Die Dämpfe desselben sind nicht entzündlich, wenn man ihnen eine Flamme nähert, und verdichten sich beim Abkühlen wieder zu unverändertem Chloralhydrat, welches also ohne Zersetzung destillirbar ist. Wären die Dämpfe entzündlich, und zeigte sich beim Destilliren irgend eine Färbung oder ein feuerbeständiger Rückstand, so würden sich dadurch fremde Körper kundgeben (vgl. Chloralalkoholat).

g. Die *Lösung* des Chloralhydrats in Wasser ist mit der des weissen Hutzuckers zu vergleichen und mit sehr bemerkbarer Temperatur-Erniedrigung begleitet. Während 1 Theil Chloralhydrat nach Rieckher 1 und nach Hager 1,5 Theile Wasser zur Lösung bedarf, konnte Flückiger bei gewöhnlicher Temperatur selbst 4 Theile Chloralhydrat mit 1 Theil Wasser allmälig zur klaren Lösung bringen. Die Lösung etwa in 2 Theilen kalten Wasser muss völlig klar und farblos seyn, keine Reaction auf Lackmuspapiere zeigen, und sich mit salpetersaurem Silberoxyd nicht trüben, indem sich dadurch sonst fremde Beimischungen bekunden würden. Ein trübes Lösen oder gar ein Rückstand dabei könnte z. B. das nachher zu characterisirende Chloralalkoholat seyn, und eine saure Reaction hat gewöhnlich Salzsäure zu Grunde, die man durch das Silbersalz feststellt.

Bei dieser Prüfung mit salpetersaurem Silberoxyd ist jedoch nur der augenblickliche Effect klar entscheidend, denn versetzt man, wie Hager und Rieckher gefunden haben, eine Lösung

von 1 Theil Chloralhydrat in 10 Theilen Wasser mit etwas salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht allerdings keine Fällung, aber nach einigen Minuten wird die Mischung opalisirend, darauf röthlich gelb und beim Erwärmen scheidet sich reducirtes Silber ab, aber nicht in Gestalt eines Spiegels. — Ein schöner Silberspiegel bildet sich dagegen, wenn man die Lösung von 1 Theil Chloralhydrat in 5 bis 10 Theilen Wasser mit etwas Ammoniakliquor und erst darauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, langsam von selbst, aber rasch beim gelinden Erwärmen. In einer sehr verdünnten Lösung findet nach Rieckher hierbei wohl eine Reduction des Silbers statt, aber ungefähr so wie vorhin ohne das Ammoniak, also nicht in Gestalt eines Spiegels.

h. Die *Löslichkeit* des Chloralhydrats in Alkohol und Aether ist ebenfalls sehr bedeutend und mit Temperatur-Erniedrigung verbunden. Ist die Lösung nicht völlig farblos oder nicht klar oder mit einem unlöslichen Rückstande erfolgt, so werden dadurch fremde Beimischungen angedeutet.

Im Uebrigen existirt kaum ein Körper, der sich so leicht und in fast allen Flüssigkeiten auflöst, worüber ich im Vorhergehenden schon ein Weiteres nach Flückiger referirt habe.

i. Auf *übermangansaures Kali* wirkt Chloralhydrat nicht reducirend, wenn man nach Hager die Lösung desselben damit roth färbt und nicht erhitzt, nach Rieckher auch nicht, wenn man durch einige Tropfen Schwefelsäure die Uebermangansäure in dem Gemisch frei macht.

k. Durch *nascirenden Wasserstoff* wird Chloralhydrat zu Essigsäure-Aldehyd reducirt, wenn man nach Rieckher die Lösung desselben in Wasser einer in der Entwickelung von Wasserstoff begriffenen Mischung von Zink und verdünnter Schwefelsäure zusetzt; der Aldehyd entwickelt sich dann unter Aufwallen als Gas, kann also durch ein Rohr zur Absorption in Wasser geleitet und in diesem schliesslich durch seine bekannten Reactionen bestimmt werden.

l. Durch *Kalihydrat* und *Natronhydrat* wird das Chloralhydrat, wie schon im vorigen Jahresberichte mitgetheilt und theoretisch erklärt worden ist, in Chloroform und in ameisensaures Kali oder Natron umgesetzt. Wirft man nach Hager ein etwa 2 Decigrammen grosses Stück Chloralhydrat in eine angemessene Menge von Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht, so löst es sich unter sehr gut fühlbarer Selbsterwärmung und unter kurzer heftiger Gasentwickelung sofort auf, und darauf sieht man Tropfen von Chloroform unter der Flüssigkeit auftreten. Das dabei sich entwickelnde Gas war keine Kohlensäure aus der Kalilauge, und sollte wegen der einfachen Umsetzung auch ein Gas überhaupt nicht auftreten, aber Hager hat es noch nicht geprüft und vermuthet nur, dass es entweder von einer fremden Substanz im Chloralhydrat herrühre oder eine normale bisher noch übersehene Erscheinung sey. (Ist es nicht einfach ein wenig von dem so flüchtigen und durch die Selbsterwärmung weggehenden Chloroform?). Rieckher hat diese

Gasentwickelung nicht beobachtet oder wenigstens nicht angegeben, als er 15 Tropfen einer Lösung von 1 Theil Chloralhydrat in 1 Theil Wasser mit 15 Grammen Natronlauge von 1,15 spec. Gewicht vermischte; er beobachtete nur, dass sich die Mischung durch Ausscheidung von Chloroform in Tröpfchen trübte und wieder klärte, nachdem sich die Tröpfchen zu grösseren vereinigt zu Boden gesetzt hatten.

Auf diese Umsetzung gründete bekanntlich Liebreich (Jahresb. für 1869 S. 356) die Anwendung des Chloralhydrat als Hypnoticum etc. mit Erfolgen, die seiner theoretischen Voraussetzung völlig entsprachen, welche auch bereits durch chemisch-physiologische Versuche von Personne (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 5) als factisch begründet erscheint, worüber jedoch das Specielle nicht hierher gehört. — Seine Wirkung hat auch schon zu Missbräuchen geführt und ist daher in Preussen die Anwendung desselben bereits gesetzlich auf Verordnungen approrbirter Aerzte beschränkt worden, während man nach Schering in England und Amerika, wo bekanntlich keine solche Beschränkungen existiren, daraus einen *Chloralliquor* gegen See-Krankheit und einen *Schlummerpunsch* bereitet und öffentlich feilbietet, so wie auch, wie mir in nicht zu verbürgender Weise erzählt worden ist, einen Zusatz davon zum Bier etc. machen soll (Vgl. weiter unten „Chloroform-Tropfen" unter den Miscellen).

m. Durch *Salpetersäure* von 1,18 bis 1,2 spec. Gewicht wird das Chloralhydrat für sich oder in concentrirter Löung weder gefärbt noch bemerkbar verändert, selbst nicht beim Erwärmen damit, oder doch nur eine kaum sichtbare Entwickelung von gelben Dämpfen bewirkt. Dadurch kann das Chloralhydrat von dem Chloralalkoholat unterschieden und das erstere auf einem Gehalt an den letzteren geprüft werden (Hager, Rieckher, Schering).

n. Durch reine *Schwefelsäure* von 1,84 spec. Gewicht erfährt das Chloralhydrat keine andere Veränderung als die einfache je nach den Umständen mehr oder weniger völlige Spaltung in flüssiges Chloral und in Wasser (Jahresb. für 1869 S. 354), welches letztere die Säure verdünnt und, gleichwie das Chloral, auch beim Erhitzen nicht färbt. Wirft man nach Hager ein Stück Chloralhydrat auf die kalte concentrirte Schwefelsäure, so schwimmt es darauf, verflüssigt sich dann sehr langsam, beim Schütteln etwas rascher, macht hierbei die Säure durch ausgeschiedene Tröpfchen von Chloral trübe, und dann destillirt davon beim Erhitzen flüssiges Chloral gewöhnlich mit einigen Krystallchen von noch unverändertem Chloralhydrat ab, welche letztere man auch beim derartigen Behandeln kleinerer Mengen in einer längeren Proberöhre beobachten kann. Setzt man nach Rieckher 15 Tropfen einer Lösung von 1 Theil Chloralhydrat in 1 Theil Wasser zu 8 Grammen der reinen concentrirten Schwefelsäure, so mischen sie sich damit unter bemerkbarer Erwärmung und Trübung durch abgeschiedene Tröpfchen von reinem Chloral, welche Trübung durch gelindes Erhitzen noch zunimmt und sich auch nach 24stündigem

ruhigen Stehen noch zeigt, während an den Wänden oben in der Proberöhre kleine Krystallchen von Chloralhydrat angesetzt bemerkt werden. Bei Anwendung von reinem Chloralhydrat bekommen weder die Spaltungsproducte davon noch die Säure irgend eine Färbung. — Dieses Verhalten gegen Schwefelsäure kann eben so einfach als sicher angewandt werden, wenn man das Chloralhydrat von dem gleich nachher abzuhandelden Chloralalkoholat unterscheiden oder das erstere auf einen Gehalt an den letzteren prüfen will und muss.

Zu dieser Prüfung auf Chloralalkoholat hat Hager inzwischen die im Jahresberichte für 1869 S. 349 nach Lieben referirte Reaction auf Alkohol eigentlich erst entscheidend befunden, indem sie sich auf die Erzeugung von dem schon lange bekannten citronengelben Jodoform in mikroscopischen Krystallen gründet, und daher nothwendig die Gegenwart von Alkohol voraussetzt:

Man löst etwa 0,5 Grammen des zu prüfenden Chloralhydrats in 10 Cub. Centimeter reinem Wasser, färbt die lauwarm gemachte Lösung mit einer Lösung von Kaliumbijodid dunkelbraun und versetzt die Mischung tropfenweise mit 10procentiger Kalilauge, bis sie gerade wieder farblos geworden ist; jeder Tropfen dieser Kalilauge bewirkt zwar auch eine Trübung, die aber beim Durchschütteln wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit schliesslich völlig klar und farblos erscheint, während bei Gegenwart von Alkohol oder vielmehr Chloralalkoholat eine durch Jodoform gelb getrübte Flüssigkeit erhalten wird, wiewohl das Chloral einen Theil des Jodoforms in Lösung zurückhält.

Auf diese Weise konnte Hager in einer Probe aus der Fabrik von Schering in Berlin keine Spur von Alkohol entdecken, dagegen wohl in zwei anderen Proben, wovon die eine aus Frankreich und die andere aus Dänemark bezogen worden war, und welche wahrscheinlich nach den Methoden von Roussin und von Thomson bereitet worden waren. Auch Lieben (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft in Berlin III, 910) erklärt seine im vorigen Jahresberichte S. 349) specialisirte Methode zur Nachweisung von Alkohol im Chloralhydrat für die geeignetste, nur hat er es dabei zweckmässiger befunden, wenn man erst das Kali zusetzt, dann erwärmt und nun erst das Jod zufügt (vergl. den folgenden Artikel und nachher den Artikel „Crotonchloral").

Chloralum alcoholatum und im Deutschen *Chloralalkoholat* ist eine neue und eben so schön krystallisirbare wie interessante Verbindung des Chlorals mit Alkohol genannt worden, welche nach der Formel $C^4H^2Cl^3O^2 + C^4H^{12}O^2$ zusammengesetzt ist, dem Chloralhydrat $= C^4H^2Cl^3O^2 + 2HO$ sich daher wohl anschliesst, aber dadurch davon abweicht, dass darin *ein* Atom Alkohol die Stelle von zwei Atomen Wasser im letztern vertritt.

Dieses Chloralalkoholat scheint neben dem Chloralhydrat auch wohl einer medicinischen Anwendung fähig zu seyn, kann dasselbe jedoch keineswegs ersetzen, indem es nach Liebreich die Nebenwirkungen des Alkohols hervorruft, und spielt es daher bis auf Weiteres

in der pharmaceutischen Praxis nur erst dadurch eine sehr wichtige Rolle, dass es bei der Bereitung des Chloralhydrats offenbar als ein intermediäres Erzeugniss auftritt und dabei anfangs, als ein noch nicht bekannter Körper, unbemerkt blieb, bis gewisse von einzelnen Aerzten beobachtete und mitgetheilte Differenzen in den Wirkungen genauere Prüfungen des käuflichen Chloralhydrats veranlassten, die dann auch bald zur Entdeckung des Chloralalkoholats und dadurch wiederum zur Erklärung jener Differenzen führten, bei denen offenbar nur Präparate vorgelegen haben konnten, welche entweder ungleiche Gemische von Chloralhydrat und Chloralalkoholat waren oder selbst das letztere nur allein betrafen, wie namentlich die äusserlich so schön und einladend aussehenden Producte sich als blosses Chloralalkoholat erwiesen haben, welche nach den Methoden von Thomson und Roussin erzielt werden.

Zuerst kam Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 10) diesem Chloralalkoholat auf die Spur, indem er an einem aus dem Aus-Auslande empfangenen und für Chloralhydrat ausgegebenen Präparat sehr wesentlich verschiedene Eigenschaften erkannte, ohne jedoch sogleich die Ursache davon aufklären zu können, bis es ihm (am angef. O. S. 155 und 254) durch die Angaben von Personne (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 205) und gleich darauf noch sicherer durch die Resultate, zu welchen eine von der Pariser pharmaceutischen Gesellschaft zur Nachprüfung einer von Roussin (das. p. 111) angegebenen zweckmässigeren Bereitungsweise des Chloralhydrats und dessen Eigenschaften bestellte, aus den Herren Roucher, Lebaigne und Jungfleisch bestehende Commission (das. p. 208) gekommen war, völlig klar wurde, dass bei dem in den Eigenschaften abweichend befundenen Präparate das Chloralalkoholat wenigstens eine Hauptrolle gespielt habe, und dass auch das nach Thomson's Vorschrift bereitete Chloralhydrat nur als dieses Chloralalkoholat angesehen werden könne. Roussin und Personne hatten ihre Erfahrungen zuerst kurz in den „Compt. rend. LXIX, 1144 und 1363“ angekündigt, worauf sie von ihnen erweitert und berichtigt an den oben citirten Orten mitgetheilt worden sind, aber die gründlichsten und klarsten Kenntnisse von dem Chloralalkoholat und dessen Verschiedenheit von dem Chloralhydrat verdanken wir der genannten Commission. — Die Bereitungsweise des Chloralalkoholats nach Thomson ist bereits im vorigen Jahresberichte S. 362 vorgelegt worden und habe ich daher derselben hier nur noch die dem gegenwärtigen Jahre angehörende Methode von Roussin anzuschliessen:

Man bringt 500 Grammen reinen und völlig wasserfreien Alkohol in eine tubulirte Retorte, deren Hals so aufwärts gerichtet ist, um in die Mündung desselben mittelst eines Korks die Ausflussspitze eines Liebig'schen Kühlers luftdicht einschieben zu können, worin sich dann die bei der Operation weggehenden und unverwandelten Theile condensiren und wieder zurückfliessen, während das andere Ende des Kühlers mit einem langen Abzugsrohr für das hervortretende viele Salzsäuregas etc. verbunden wird. Durch

den Tubus der Retorte führt man dann in den Alkohol bis zum Boden 3 Tage hindurch, an jedem Tage etwa 11 Stunden lang einen lebhaften Strom von Chlorgas, am ersten Tage unter Abkühlung der Retorte mit kaltem Wasser, am zweiten Tage unter Erwärmung in einem Wasserbade auf +50 bis 60°, und am dritten Tage unter stetem Erhitzen des Wasserbades auf +100°. Uebergiesst man hierzu in einem geeigneten Entwicklungsgefässe 10 bis 12 Pfund Braunstein in eigrossen Stücken mit 14 Pfund rauchender Salzsäure, so kann man damit, in bekannter Art behandelt, 11 Stunden lang den nöthigen lebhaften Strom von Chlorgas erzeugen, welcher vor dem Einströmen in den Alkohol zur Reinigung und Entwässerung durch 6 Pfund und darauf noch einmal durch 20 Pfund concentrirter Schwefelsäure und schliesslich durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geführt werden muss. Für jeden der beiden folgenden Tage muss selbstverständlich die Lösung in Salzsäure von den Braunsteinstücken abfliessen gelassen und durch neue Salzsäure ersetzt werden. Am Ende des dritten Tages zeigt sich die Operation dadurch vollendet, dass der leere Raum der Retorte mit überschüssigem Chlorgas gefüllt ist und der Alkohol sich in ein öliges Liquidum verwandelt hat, welches ausser dem Chloralalkoholat (dem vermeintlichen Chloralhydrat) noch ein flüssiges Product, Salzsäure etc. enthält. In das noch warme Liquidum schüttet man nun durch den Tubus der Retorte kleine Mengen pulverisirter Kreide, bis beim Durchschütteln damit kein Aufbrausen mehr erfolgt, und lässt sedimentiren, was so rasch erfolgt, dass man das Liquidum noch warm von dem Bodensatze in ein weitmündiges Glas abfliessen lassen kann, worin es dann zu einer weissen aus langen und verworren durch einander liegenden Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrt, aus der man das genannte und ungefähr gleich flüchtige Product nicht anders entfernen kann als durch wiederholtes scharfes Pressen zwischen vielfachem Löschpapier oder Leinwand, bis das Präparat nichts mehr daran abgibt, worauf man dasselbe zum Schluss noch destillirt und in der Vorlage erstarren lässt. Auf diese Weise bekam Roussin 400 Grammen von dem vermeintlichen Chloralhydrat aus den 500 Grammen Alkohol, also nur 80 Proc.

Die Ausbeute kann jedoch auch mehr oder weniger kleiner ausfallen, wenn sich von dem flüssigen Product (in Folge einer unzureichenden Behandlung mit Chlor?) eine so grosse Menge erzeugt hat, dass das von der überschüssigen Kreide abgegossene Liquidum entsprechend langsamer und unvollständiger krystallinisch erstarrt; in einem solchen Falle unterwirft man es einer fractionirten Destillation und fängt dabei nur die Theile auf, welche beim Erkalten genügend erstarren, um sie dann, wie vorhin, zu pressen etc.

Das Verfahren ist somit nur in der Construction des Apparats und in der Operationsweise ein wenig von dem von Thomson verschieden und liefert, gleichwie das von diesem, nur *Chloralalkoholat* und nicht, wie beide angeben, das erstrebte Chloralhydrat,

offenbar in Folge einer nicht einmal bis zur Hälfte getriebenen Verwandlung des Alkohols durch Chlor, indem das von Roussin angegebene flüssige Nebenproduct wohl nur als eine Lösung von Chloralalkoholat in einem der aus Alkohol vor seiner völligen Verwandlung in Chloral sich erzeugenden chlorhaltigen und flüssigen Substitutionsproducte anzusehen seyn dürfte, und das entstandene Chloralalkoholat ja noch eben so viel Alkohol enthält als sich davon bereits schon völlig in Chloral verwandelt hat. Hieraus geht aber auch hervor, dass das schliesslich aus dem Alkohol durch Chlor hervorgehende Chloral sich immer erst mit Alkohol zu Chloralalkoholat vereinigt und die schönen prismatischen Krystallisationen, welche z. B. Müller & Paul (und gewiss auch jeder andere aufmerksame Laborant) am vierten und fünften Tage der Behandlung mit Chlor (Jahresb. für 1869 S. 361) in der Alkoholflüssigkeit beim Erkalten auftreten sahen, sind sicher nur dieses Alkoholat gewesen, dass ferner erst dann freies Chloral oder, bei Concurrenz von Wasser, damit erzeugtes Chloralhydrat in dem Maasse auftritt, wie auch der Alkohol in dem Chloralalkoholat durch fortgesetzte Bearbeitung mit Chlor in derselben Art wie die erstere Hälfte desselben, bis zum Chloral verwandelt wird, und dass folglich die im vorigen Jahresbericht S. 352 zuerst vorgelegte und jedenfalls richtigste Theorie über die Bildung des Chlorals das Chloralalkoholat noch als ein intermediäres Product in sich aufnehmen muss.

Nach diesen Verhältnissen erscheint es unläugbar wenn nicht unmöglich so doch höchst schwierig und jedenfalls ganz unpractisch, sowohl Chloralalkoholat als auch Chloralhydrat direct (das erstere nach Thomson und Roussin und das letztere nach Paul & Müller) so scharf begrenzt darzustellen, dass jedes derselben keine Spur von dem anderen eingemengt behält, solches dagegen aber eben so einfach wie sicher und daher allein nur empfehlenswerth zu erreichen, wenn man zunächst das reine Chloral herstellt und dieses dann nach Belieben mit Wasser zu Chloralhydrat oder mit Alkohol zu Chloralalkoholat vereinigt, wie dieses auch schon mehrseitig und neuerdings wiederum von Rieckher (S. 420) mit Fug und Recht verlangt worden ist. Man treibe also für beide Präparate die Einwirkung des Chlors in bekannter Weise auf wasserfreien Alkohol möglichst tief eingreifend und so weit, als sie ohne besondere Schwierigkeiten und ohne zu grossen Verlust an Chlor verfolgt werden kann, und scheide dann aus dem Product mittelst Schwefelsäure in der Art, wie sie im vorigen Jahresberichte S. 354 und wiederum in dem vorliegenden specieller angegeben worden ist, das reine Chloral ab. Die Schwefelsäure nimmt aus dem rohen Product nicht allein noch unvollendete Substitutions- und andere etwaige Neben-Producte weg, sondern sie reducirt auch Chloralalkoholat und Chloralhydrat völlig zu reinem Chloral, welches demnach in so weit, als es überhaupt frei und in Verbindung mit Alkohol und Wasser erzeugt worden war, vollständig erhalten wird. Wie man das Chloral in Chloralhydrat

verwandelt, ist schon im vorigen Jahresberichte S. 354—355 erörtert worden, und wie man damit das Chloralalkoholat erzeugt, haben uns sowohl Personne als die oben genannten Mitglieder der französischen Commission gelehrt: ganz einfach schüttelt man Chloral und völlig wasserfreien Alkohol zu gleichen Atomen (100 Gewichtstheile von dem ersten mit 31,2 — nach Personne mit 28,5 und nach der Commission mit 31,07 — Gewichtstheilen von dem letzteren) durch einander; sie vereinigen sich rasch unter Selbsterhitzung und nach langsamem Erkalten hat man das Chloralalkoholat schon schön krystallisirt vor sich, und sieht man leicht ein, dass aus 100 Theilen Chloral mit Alkohol 131,2 Theile Chloralkoholat, mit Wasser aber, ungeachtet dasselbe zu 2 Atomen mit dem Chloral in Verbindung tritt, nur etwa 112 Theile Chloralhydrat erzielt werden können, da der Alkohol ein entsprechend höheres Atomgewicht besitzt. Das so dargestellte Alkoholat zeigte dann vollkommen alle die Eigenschaften des von Roussin dargestellten und als Chloralhydrat in den Handel gesetzten Präparats, zu dessen Prüfung zunächst Personne dadurch veranlasst wurde, dass Roussin aus dem Alkohol nicht einmal halb so viel davon erhalten zu haben angab, wie er nach Dumas Methode selbst bekommen habe, und dass Roussin andere Eigenschaften, namentlich einen sehr verschiedenen Siedepunkt von seinem Präparate angegeben hatte, als vom Chloralhydrat damals schon bekannt waren.

Diese einfache Erzeugungsart des Chloralalcoholats aus Chloral und Alkohol zu gleichen Atomen und die Spaltung desselben in Chloral und Alkohol durch Schwefelsäure weisen deutlich aus, dass es nur eine einfache Verbindung von Chloral mit Alkohol ist, aber nicht eine Art Trichloracetal, wofür es Personne zu halten geneigt ist.

Das *Chloralalkoholat* hat wohl in manchen Beziehungen einige Aehnlichkeit mit dem Chloralhydrat, zeigt sich aber auch sehr wesentlich verschieden davon, so namentlich zunächst schon durch seine grosse Neigung, nach dem Schmelzen beim langsamen Erkalten zu einer im Ansehen dem Eisessig ähnlichen, aus bis mehrere Zoll langen, dünnen, spiessigen, völlig farblosen und glasklaren, verworren durch einander liegenden Prismen bestehenden Krystallmasse zu erstarren, die sich zwischen den Fingern leicht zerreiben lässt, ohne dabei zu schmelzen und ein fettiges Gefühl zu erregen. Das Chloralalkoholat riecht ferner schwach süsslich, ätherartig und namentlich an Chloroform erinnernd, schmeckt schwach süsslich und hintennach nur wenig scharf, zeigt sich ziemlich luftbeständig, verflüchtigt sich aber langsam in Folge seiner Tension und zerfliesst nur sehr langsam in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft. Es *schmilzt* nach Thomson bei +40°,5, nach Roussin zufolge seiner ersten Mittheilung bei +56 und seiner zweiten Abhandlung bei +50°, und nach Personne bei +50°, und *siedet* nach Thomson bei +115°, nach Roussin zwischen +115 und +120° (nach seiner ersten Angabe bei +145°), und

nach den Mitgliedern der französischen Commission bei +113°,5. Nehmen wir davon nun hier den Schmelzpunkt zu +50° und den Siedepunkt zu +113°,5 an, und vergleichen wir damit nach Flückiger's Bestimmung den Schmelzpunkt (=+49°) und Siedepunkt (=+97°,5) des Chloralhydrats, so zeigen sich beide Chloralverbindungen im Schmelzpunkte kaum, dagegen im Siedepunkte um wenigstens 16° verschieden, allerdings hinreichend, um beide Körper schon dadurch zu unterscheiden, aber wünschenswerth erscheint es doch, dass Schmelz- und Siedepunkte bei beiden Körpern in völlig reinem Zustande noch gründlicher nachgeprüft und dadurch ganz sicher festgestellt werden, um dadurch auch wechselseitige Mischungen derselben wenigstens angedeutet erfahren zu können. Eine solche Nachprüfung von Lieben (Ber. der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 909) ist mir erst nach Abfassung dieses Artikels in die Hände gekommen. Derselbe fand den Schmelzpunkt bei +46° und dem Siedepunkte bei +114—115°, und müssen daher diese Bestimmungen nun wohl als die richtigsten angenommen werden. Bis zum Siedepunkt erhitzt verflüchtigt sich das Chloralalkoholat völlig unverändert und ohne jeden Rückstand, und man kann es daher durch Destillation von etwaigen fixen Beimischungen reinigen. Der Dampf, worin es sich beim Erhitzen verwandelt, ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 10) entzündlich und mit gelblicher russender Flamme verbrennbar, was beim Chloralhydrat nicht der Fall ist (S. 424 dieses Berichts). Von *Wasser* bedarf das Chloralalkoholat nach Hager 8 Theile zur Lösung, dieselbe erfolgt langsam und beim Erhitzen nach vorhergehender Verflüssigung, und kann sie nach Personne und Schering (Archiv der Pharmac. CXCIII, 25) in der Art zur Unterscheidung von dem sich so leicht und rasch lösenden Chloralhydrat sehr kennzeichnend gemacht werden, dass man das Chloralalkoholat in einer Proberöhre mit dem doppelten Volum Wasser übergiesst und erhitzt, man sieht dann dasselbe unter dem Wasser schmelzen, ohne sich zu lösen (ein gewisser Theil dürfte sich aber doch wohl auflösen) und dann beim Erkalten krystallinisch wieder erstarren.

Die Lösung in Wasser hat nur einen schwachen Geruch, reagirt völlig neutral und wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd getrübt, wiewohl sich daraus in Verbindung mit Ammoniak, ähnlich wie beim Chloralhydrat, nach Hager auch ein Silberspiegel erzeugt, und übermangansaures Kali ebenfalls darin nicht entfärbt wird.

Von Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Oelen wird das Chloralalkoholat ungefähr eben so, wie das Chloralhydrat aufgelöst.

Durch *concentrirte Schwefelsäure* wird das Chloralalkoholat nach Hager und Schering in der Weise afficirt, dass es darin zu Boden sinkt, sich dann rasch verflüssigt und unter Abscheidung von reinem Chloral den Alkohol an die Schwefelsäure abgibt, die sich damit, namentlich beim Erwärmen braun färbt.

Durch *Salpetersäure* von 1,18 bis 1,2 specif. Gewicht, womit das Chloralhydrat selbst beim Erwärmen kaum eine bemerkbare Reaction bewirkt, wird das Chloralalkoholat unter stürmischer Entwickelung von rothen Dämpfen zerstört, wenn man es damit in einer Proberöhre erwärmt.

Durch *Kaliumbijodid* und *Kalilauge* in der Art angewandt, wie beim Chloralhydrat angegeben, erfolgt Bildung von gelbem Jodoform als ein schöner Nachweis des Gehalts an Alkohol.

Durch *ätzende* und *kohlensaure Alkalien* wird aus dem Chloralalkoholat der gebundene Alkohol einfach abgeschieden und das in Freiheit gesetzte Chloral in derselben Art, wie beim Chloralhydrat (Jahresb. für 1869 S. 356) zu Chloroform und ameisensaurem Alkali umgesetzt, z. B. mit Kalihydrat:

$$\frac{C^4H^2Cl^3O^2 + C^4H^{12}O^2}{\dot{H}\dot{K}} = \left\{\begin{array}{l} C^4H^{12}O^2 \\ \hline KO + C^2H^2O^3 \\ \hline C^2H^2Cl^3 \end{array}\right.$$

Die Wirkungen des Chloralalkoholats auf den Organismus würden demnach ganz dieselben seyn, wie die von Chloralhydrat, wenn sie nicht durch den freiwerdenden Alkohol derartig modificirt würden, dass es wahrscheinlich, wenn überhaupt, eine sehr beschränkte Anwendung finden dürfte.

Will man diese Umsetzung zur Erkennung des Chloralalkoholats anwenden, so wirft man ein etwa 0,2 Grammen schweres Stück davon auf einige Grammen Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht, das Stück sinkt darin unter, wird bald darauf flüssig, steigt nun an die Oberfläche und aus der dann auf derselben angesammelten Flüssigkeit, die ein Gemisch von Chloroform und Alkohol ist, setzt sich nach dem Durchschütteln mit der Lauge beim ruhigen Stehen das erstere in Gestalt von Tropfen zu Boden. In der davon abgegossenen Lauge findet man darauf den Alkohol und nach Wegdunsten desselben das ameisensaure Kali. Man kann auch z. B. 20 Grammen des Chloralalkoholats mit 20 Grammen Kalihydrat und 200 Grammen Wasser in einem Wasserbade der Destillation unterwerfen, wobei das Wasser in dem Bade wenigstens $1/2$ Stunde lang im Sieden erhalten wird: im Rückstande ist dann das leicht nachzuweisende ameisensaure Kali enthalten, und in der gut abgekühlt erhaltenen Vorlage zeigen sich zwei über einander gelagerte Flüssigkeiten, wovon die untere das Chloroform betrifft und die obere ein verdünnter und daher nur wenig Chloroform enthaltender Alkohol ist.

Diese Eigenschaften reichen vollkommen aus, um Chloralhydrat und Chloralalkoholat leicht und sicher von einander zu unterscheiden, so wie auch das erstere auf einen Gehalt an dem letzteren zu prüfen, wie solches im Vorhergehenden beim Chloralhydrat angegeben worden ist. Etwas schwieriger erscheint es dagegen, wenn man umgekehrt in dem Chloralalkoholat einen geringeren Gehalt an Chloralhydrat nachweisen will. Man könnte nun wohl eine quantitative Bestimmung der Verwandlungsproducte durch Ka-

lihydrat vornehmen, wenn sie nicht in der Praxis zu weitläufig wäre, da sie doch höchst genau ausgeführt werden müsste. Sollte man nicht bei einer vorsichtigen Erhitzung das etwa vorhandene Chloralhydrat vorabdestilliren und dann nachweisen können? Eine durch das äussere Ansehen, durch die Art der Löslichkeit in Wasser etc. nicht schon erkennbare Menge von Chloralhydrat in dem Chloralalkoholat dürfte jedoch für die Anwendung des letzteren als Heilmittel wohl keine Bedeutung haben.

Martius & Mendelssohn-Bartholdy (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 443) haben ferner nachgewiesen, dass sich das Chloral, gleichwie mit Wasser und Aethyl-Alkohol, auch mit anderen Alkoholen und selbst mit Mercaptan $= C^4H^{12}S^2$ zu festen Verbindungen vereinigen kann, dagegen nicht mit den einfachen Aethern dieser Alkohole, wie z. B. nicht mit Schwefeläther. Diese Verbindungen sind alle nach gleichen Atomen zusammengesetzt, wie das im Vorhergehenden abgehandelte

Chloralalkoholat $= C^4H^2Cl^3O^2 + C^4H^{12}O^2$, welches nach diesen beiden Chemikern bei +40° schmilzt, geschmolzen bei +40° ein specif. Gewicht von 1,143 hat und welches erst bei +115 bis 116° siedet. — Das

Chloralmethylat $= C^4H^2Cl^3O^2 + C^2H^8O^2$ verhält sich dem Alkoholat sehr ähnlich, siedet aber bei +98°. — Das

Chloralamylat $= C^4H^2Cl^3O^2 + C^{10}H^{24}O^2$ krystallisirt aus Petroleumäther in langen büschelförmigen Nadeln, schmilzt bei +25°, zeigt dann ein specif. Gewicht von 1,234, und siedet bei +143°. — Das

Chloralmercaptid $= C^4H^2Cl^2O^2 + C^4H^{12}S^2$ kann aus Weingeist, Aether etc. leicht krystallisirt erhalten werden.

Wahrscheinlich wird sich das Chloral auch wohl mit den übrigen Alkoholen zu ganz analogen Producten vereinigen, und theile ich diese Beobachtungen mit, um anfmerksam darauf zu machen, dass das Chloralhydrat auch wohl diese Körper enthalten könnte, wenn deren Alkohole in dem angewandten Aethyl-Alkohol vorkommen sollten.

Crotonchloral nennen Krämer & Pinner (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 383) einen neuen Körper, welcher nach der Formel $C^8H^6Cl^3O^2$ zusammengesetzt ist, und welchen sie aus Aldehyd durch Behandlung mit Chlorgas bekamen, wobei sie die Erzeugung von gewöhnlichem Chloral erwartet hatten.

Es ist nämlich S. 402 dieses Berichts mitgetheilt worden, wie diese Chemiker in dem Vorlauf der Branntweinbrenner eine ansehnliche Menge von Essigsäure-Aldehyd gefunden haben. In Folge dieser Nachweisung wird die Gewinnung des Essigsäure-Aldehyds aus dem Vorlauf, von dem in Branntweinbrennereien bekanntlich grosse Massen erhalten werden, nun auch schon durch Vorabdestillation und Rectification fabrikmässig betrieben, wobei dann ein Liquidum zurückbleibt, was bisher als ganz werthlos beseitigt wurde. Da nun aber dasselbe noch ansehnliche Mengen von dem Essig-

säure-Aldehyd enthält und im Uebrigen aus Aethyl-Alkohol besteht, so glaubten jene Chemiker, dass man dasselbe vorheilhaft zur Bereitung von Chloral werde verwenden können, wenn anders der Gehalt an Essigsäure-Aldehyd die Gewinnung eines richtig beschaffenen Chlorals nicht verhindere, zumal dann die höchst geringe Menge von Crotonsäure-Aldehyd darin jedenfalls unberücksichtigt bleiben könne. Es handelte sich demnach hier um eine genaue Kenntniss von dem Verhalten des Essigsäure-Aldehyds gegen Chlor, und als Krämer & Pinner zur Erforschung dieser Frage dann den Essigsäure-Aldehyd für sich unter geeigneten Umständen so lange mit Chlorgas behandelten, bis dasselbe keinen Einfluss darauf mehr äusserte, wozu 100 Grammen des Aldehyds eine viertägige Behandlung mit Chlorgas erforderte, bekamen sie nicht, wie man nach der im vorigen Jahresberichte S. 352 aufgestellten Theorie hätte erwarten sollen, das gewöhnliche Chloral, sondern dafür das erwähnte *Crotonchloral*, welches daher merkwürdigerweise nur nach der folgenden Gleichung

$$\left.\begin{array}{l} 2C^4H^8O^2 = C^8H^{16}O^4 \\ \overline{6Cl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3HCl + 2HO \\ C^8H^6Cl^3O^2 \end{array}\right.$$

aus 2 Atomen Aldehyd durch 6 Aequivalente Chlor unter Austritt von 3 Atomen Salzsäure und 2 Atomen Wasser enstanden seyn kann.

Inzwischen stimmen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen auch, und zwar noch besser für die Formel $C^8H^{10}Cl^3O^2$ d. h. für ein *Butylchloral*, welches aus den 2 Atomen Essigsäure-Aldehyd durch nur 4 Aequivalente Chlor entstehen würde, und wollen Krämer & Pinner diesen Gegenstand durch weitere Versuche noch sicherer feststellen, bis dahin glauben sie aber das Product als Crotonchloral betrachten zu können.

Dieses neue Crotonchloral bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, welche einen zwischen +163° und 165° fallenden Siedepunkt hat und die eigenthümlichen Attribute des gewöhnlichen Chlorals besitzt, nämlich sich unter Erwärmen sowohl mit 2 Atomen Wasser zu einem in blendend weissen und seideglänzenden Blättchen krystallisirenden

Crotonchloralhydrat $= C^8H^6Cl^3O^2 + 2HO$, als auch sich mit Alkohol zu einem festen

Crotonchloralalkoholat zu vereinigen, worin der Gehalt an Alkohol noch nicht bestimmt worden ist.

Das Crotonchloralhydrat löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser, schmilzt bei +78°, und die Dämpfe davon greiffen die Schleimhäute und namentlich die Augen sehr heftig an.

Ebenso verhält sich das Crotonchloral auch gegen rauchende Salpetersäure dem gewöhnlichen Chloral ganz analog, denn während das letztere damit die Trichloressigsäure $= C^4H^2Cl^3O^4$ erzeugt, bringt das Crotonchloral damit eine Trichlorcrotonsäure $= C^8H^6Cl^3O^4$ hervor.

Dagegen scheint das Crotonchloral und das Hydrat von demselben in seinem Verhalten gegen basische, namentlich lösliche

Oxyde abzuweichen, denn wenn das gewöhnliche Chloral und dessen Hydrat dadurch geradeauf in Ameisensäure und Chloroform zerfällt (Jahresbericht für 1869 S. 356), so sollte analog das Crotonchloralhydrat, z. B. mit Kali nach

$$\left.\begin{matrix} C^8H^6Cl^3O^2+2HO \\ KO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} KO+C^2H^2O^3+HO \\ C^6H^6Cl^3 \end{matrix}\right.$$

auch ameisensaures Kali und ein entsprechendes *Allylchloroform* $= C^6H^6Cl^3$ liefern; allein wenn diese Umsetzung direct auch erfolgt, so muss das letztere doch unmittelbar darauf in HCl und in das *Chlorid* $= C^6H^4Cl^2$ zerfallen, indem Krämer & Pinner als Reactionsproducte mit Baryt nur dieses Chlorid und daneben Chlorbarium und ameisensaures Kali fanden, und sie daher jenes Zerfallen des anfänglich erzeugten Allylchloroforms als sehr wahrscheinlich betrachten.

Diese Entdeckung, dass sich aus dem Essigsäure-Aldehyd durch Chlor nicht, wie man hätte erwarten sollen, das gewöhnliche Chloral, sondern das hier characterisirte Crotonchloral (dessen Namen nach S. 392 dieses Berichts wohl in *Tetracylchloral* umgeändert werden wird und muss), scheint mir für die Bereitung und Prüfung des officinellen Chloralhydrats eine besondere, aber bis jetzt noch nicht realisirte Beachtung zu verdienen. Denn wenn zur Fabrikation des Chlorals auch nicht der vorhin erwähnte Vorlauf verwandt werden sollte, sondern, wie es nun aufs Neue durchaus erforderlich scheint, nur reiner Aethyl-Alkohol, so ist es doch wohl bekannt, dass, wenn auch die Theorie der Erzeugung des richtigen Chlorals daraus vielleicht eine andere werden muss, als bis jetzt dafür vorliegt, so kann das Chlor bekanntlich aus dem Aethyl-Alkohol doch auch Essigsäure-Aldehyd und aus diesem, wenn auch nur in beschränkter Menge, wiederum das Crotonchloral erzeugen, was dann nachher in sich beimengendes Crotonchloralhydrat übergeht, und scheint es mir noch gar nicht so ausgemacht, ob das käufliche Chloralhydrat nicht den ungleich stark befundenen stechenden Geruch in Folge einer Beimischung von dem Crotonchloralhydrat besitzt, da dieser Körper so heftig reizend auf die Schleimhäute und auf die Augen wirkt, dass Krämer & Pinner grosse Vorsicht bei seiner Handhabung anempfehlen.

Ich habe daher dieses Crotonchloral und dessen Hydrat, obschon nicht officinell, im Vorhergehenden in so weit characterisirt, als die Angaben darüber reichen, und haben wir dadurch Veranlassung genug, die Umstände genauer zu ermitteln, unter welchen es sich bei der gewöhnlichen Chloralbereitung bildet oder nicht erzeugt, um also seine Erzeugung zu vermeiden, so wie auch, wenn seine Erzeugung gar nicht zu vermeiden seyn solle, Methoden zu suchen, wie man es völlig abscheidet, und wie man es in einem vorliegenden Chloralhydrat entdecken kann.

Für die *Bereitung* scheint es mir aufs Neue durchaus geboten, zunächst reines Chloral darzustellen, welches bis auf den letzten Tropfen einen constanten Siedepunkt nach Schering von $+99°$

besitzt (das Crotonchloral siedet zwischen +163 und 165°), und dasselbe dann mit Wasser in Chloralhydrat zu verwandeln.

Für die *Prüfung* würde zunächst eine auffallende Reizung der Schleimhäute und Augen auf einen Gehalt an Crotonchloral hindeuten, dessen sichere Ermittelung dann wohl dadurch am einfachsten geschieht, dass man das Chloralhydrat mit chlorfreier Kalilauge oder Natronlauge zersetzt; ist es rein und richtig, so erhält man nur sich abscheidendes Chloroform und eine Lösung von ameisensaurem Kali; wäre dagegen Crotonchloralhydrat vorhanden, so würde man in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd auch eine Reaction auf Chlor bekommen. Diese Prüfung weist natürlich nicht aus, was sie soll, wenn das Chloralhydrat freie anhängende Salzsäure enthält, allein schon deshalb würde das Chloralhydrat als ganz unzulässig zurückgewiesen werden müssen.

2. *Methyl-Alkohol.* Unter den Umständen, wie der Aethyl-Alkohol (Jahresb. für 1869 S. 349) Jodoform erzeugt, bringt der Methyl-Alkohol dasselbe nicht hervor. Lieben hatte zwar in seiner ersten Abhandlung diesen Methyl-Alkohol den Körpern zugezählt, welche wenig Jodoform erzeugen können, aber er hat sich nachher (Annal. der Chem. und Pharm. Suppl. VII, 377) überzeugt, dass diese geringe Menge von Jodoform einem fremden beigemischten Körper zugeschrieben werden muss. Kann man also mit dem Methyl-Alkohol auch nur eine kleine Menge Jodoform erzeugen, so enthält er entsprechend Aethyl-Alkohol oder Aceton oder einen der S. 401 dieses Berichts aufgeführten Jodoform bildenden Körper.

Chloroformum. Da bereits hinreichende Gründe zu der Annahme vorlagen, dass das *Chloralhydrat* (S. 426) bei der Anwendung als Heilmittel durch das Alkali im Blute in Ameisensäure und in *Chloroform* zerfällt, und es daher von Interesse seyn musste, zu erfahren, ob das dabei auftretende Chloroform in den chemischen Eigenschaften völlig mit dem gewöhnlichen übereinstimme, so hat Schacht (Archiv der Pharmac. CXCIII, 31) eine vielseitige vergleichende Prüfung damit vorgenommen, und es hat sich dabei als ganz sicher herausgestellt, dass es in keiner Beziehung davon abweicht. Das dazu angewandte Chloroform hatte Schering aus Chloralhydrat dargestellt, und die von Schacht damit vorgenommenen Prüfungen wiesen aus, dass es ein völlig reines und namentlich alkoholfreies Präparat war, welches nicht bloss dasselbe specif. Gewicht, denselben Siedepunkt etc. zeigte, wie auf gewöhnliche Weise bereitetes Chloroform, sondern auch, gleichwie dieses, in luftfreien, hermetisch verschlossenen Röhren im Sonnenlicht vom 21. April bis 13. Mai völlig unverändert blieb, während es in Berührung mit der Luft unter dem Einfluss von Sonnenlicht schon in wenig Tagen dieselbe Veränderung zu erfahren angefangen hatte, welche im vorigen Jahresberichte S. 372 von dem in gewöhnlicher Weise dargestellten Chloroform angegeben worden ist.

Schering (Hager's Pharm. Centralhalle XI, 138) hat selbst gegen Hager die Ansicht ausgesprochen, dass die Bereitung des Chloroforms aus Chloralhydrat wohl als die allein richtige und beste zu betrachten sey, und dass ihr auch in Folge des so sehr gesunkenen Preises von Chloralhydrat keine erhebliche Schwierigkeiten im Wege stehen dürften, und Hager knüpft daran die Bemerkung, dass Schering's Ansicht wohl bald zur That werden dürfte, und dass die Bereitung des Chloroforms aus Chloralhydrat, wenn sie auch etwas theurer zu stehen komme, zu einem officinellen Gegenstande erklärt werden müsse, während das Chloralalkoholat sich dazu wohl nicht eignen werde.

Hager hat ferner seine Beobachtungen über das Verhalten eines auf gewöhnliche Weise dargestellten chemisch reinen Chloroforms fortgesetzt und triumphirt, dabei wiederum dieselben Resultate erhalten zu haben, nämlich die, welche ich bereits im vorigen Jahresberichte S. 369—372 vorgelegt habe (daher ich sie hier nicht wiederhole), und dass sie mithin ungeachtet mehrseitiger Entgegnungen nun doch richtig seyen. So, wie er *jetzt* seine 6 Resultatsätze formulirt, wird auch wohl Niemand mehr etwas dagegen einzuwenden finden, nachdem er dem Resultatsatz No. 3 eine andere und mit der aller anderen Autoren übereinstimmende Fassung gegeben hat, ohne jetzt solches anzudeuten. Dieser Satz lautete nämlich so: „Chloroform wird unter gleichzeitigem Einflusse des Lichts und der *Sonne* schnell, bei gebrochenem Lichte langsam zersetzt", dagegen lautet er jetzt so: „Chloroform wird unter gleichzeitigem Einflusse des Lichtes und der *Luft* schnell, bei gebrochenem Lichte langsam zersetzt." Der Unterschied in beiden Fassungen liegt also darin, dass in der früheren das Wort „Sonne" jetzt gegen „Luft" vertauscht worden ist, und dass also in seiner früheren Angabe, wie ich im vorigen Jahresberichte S. 371 auch vermuthete, ein Schreib- oder Druckfehler untergelaufen seyn muss. Aber immer drückt Hager noch nicht bestimmt aus, dass es der Sauerstoff der Luft ist, welcher die Veränderung des Chloroforms chemisch bedingt, und meiner Ansicht nach würde Hager seinen 3 Resultatsätzen (No. 2: „Chloroform wird durch Lichteinfluss nicht zersetzt; No. 3, wie vorhin angegeben, und No. 4: „Chloroform zersetzt sich unter Lufteinfluss auch im Dunkeln, wenn auch langsam und später") zur Vermeidung aller Missverständnisse besser die folgende Fassung geben:

Chloroform zersetzt sich auf eigne Kosten weder im Dunkeln noch im Tages- und Sonnenlicht.

Chloroform erfährt die vermeintliche Selbstzersetzung nur durch den oxydirenden Einfluss von Sauerstoff oder von Luft in Folge ihres Sauerstoffgehalts; diese Oxydation erfolgt im Dunkeln langsam, im Tageslichte rascher und im Sonnenlichte sehr rasch, indem sie das Licht nur befördert.

Denn daraus ersieht man eben so einfach wie unzweideutig, warum es sich hier eigentlich handelt, und es kann dann nur noch die Frage gestellt werden, zu welchen neuen Körpern der Sauer-

stoff das Chloroform oxydirt? Hierüber hat Hager keine weitere Versuche angestellt und bleiben unsere Kenntniss darüber noch eben so mangelhaft und unsicher, wie sie im vorigen Jahresberichte S. 373 aufgestellt worden sind. — Die übrigen Resultatssätze (No. 1, 5 und 6) von Hager sind klar und mit denen Anderer übereinstimmend.

Hager hat ferner das von Schering aus Chloralhydrat erzielte Chloroform studirt. Dasselbe zeigte einen von +61°,5 bis 62°,5 steigenden Siedepunkt, und die 3 Fractionen, in welchen es bei einer Rectification aufgefangen wurde, hatten 1,499, 1,5005 und 1,5023 specif. Gewicht bei +15°, in Folge dessen Hager darin noch etwas Fremdes vermuthete, namentlich, da kein Alkohol darin zu entdecken war, etwas Wasser, und als er dasselbe noch mal mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und rectificirt hatte, zeigte es einen nur von 62°,3 bis 62°,5 steigenden Siedepunkt und 1,5022 spec. Gewicht bei +15°, so dass es nun als chemisch reines Chloroform angesehen werden konnte, von dem, gleichwie von den vorhin erwähnten 3 Fractionen jedoch Hager noch Angaben macht, welche sowohl mit seinen eignen oben angeführten Resultatsätzen No. 2, 3 und 4, als auch mit den Erfahrungen von Schacht im offenbaren Widerspruch stehen. Er sagt nämlich:

„Alle 3 Destillate haben in *halbgefüllten* Flaschen von weissem Glas wochenlang am hellen Fenster gestanden und wurden 8 Tage lang den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, aber auch nicht eine Spur einer Zersetzung liess sich während und nach dieser Zeit entdecken.“ Von dem mit Schwefelsäure behandelten Chloroform aus Chloralhydrat sagt er weiter: „Auch dieses Destillat veränderte sich, eine (soll wohl: einige heissen) Tage der Sonne ausgesetzt, nicht im Geringsten.“ Und zum Schluss: „Es ergibt sich aus diesen Versuchen, dass das reine Chloroform durch Licht und *Luft* nicht zersetzt wird.“

Wäre dieses richtig, so würde das Chloroform aus Chloralhydrat eine gegen Sauerstoff sich passiv verhaltende und schon daher für den Arzneigebrauch nicht zulässige Modification von dem in bisher üblicher Weise dargestellten Chloroform seyn, ein Resultat, welches sich aber bei Nachprüfungen wohl sicherlich nicht wird bestätigen.

Von allen bisher zur Prüfung des Chloroforms auf Alkohol angegebenen Methoden hat Hager (Pharm. Centralhalle XI, 154) nur die befriedigt, welche Lieben (Jahresb. für 1869 S. 349) im Allgemeinen zur Nachweisung von Aethyl-Alkohol angegeben hat, wenn man sie in folgender Weise bei dem Chloroform in Anwendung bringt:

Man giesst 1 bis 2 C.C. des zu prüfenden Chloroforms in eine lange Probirröhre, setzt 5 bis 10 C.C. Wasser hinzu, erwärmt auf 30 bis 40° und schüttelt einige Male recht kräftig durch einander, so dass das Gemisch auf einige Augenblicke einer weissen Emulsion ähnlich aussieht. Dann lässt man das Gemisch durch ein gut mit Wasser befeuchtetes Filtrum laufen, versetzt das noch lau-

warme Filtrat mit überjodirter Jodkaliumlösung bis zur braunen Färbung und darauf tropfenweise mit Kalilauge gerade bis zur Entfärbung und lässt 12 bis 24 Stunden lang ruhig stehen. Es hat sich dann, wenn Alkohol zugegen war, Jodoform erzeugt und in kleinen goldgelben Schüppchen zu Boden gesetzt, von denen man sehr kleine Mengen deutlich erkennt, wenn man sie durch vorsichtiges Bewegen der Glasröhre in der Flüssigkeit aufwirbelt.

Lieben zählt das Chloroform zwar zu den Alkoholderivaten, welche in der angeführten Art zur Erzeugung von Jodoform fähig seyn sollen, aber Hager vermuthet, dass das von ihm angewandte Chloroform alkoholhaltig gewesen seyn dürfte. (Vrgl. S. 402).

Die überjodirte Jodkaliumlösung hierzu wird bereitet, indem man 1 Theil Jodkalium in 5 bis 6 Theilen Wasser und dann Jod bis zur dunkelbraunen Farbe auflöst, und die Kalilauge dazu muss 10 Proc. Kali enthalten.

Armstrong (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 731) hat gefunden, dass sich das Chloroform mit wasserfreier Schwefelsäure nach

$$\frac{C^2H^2Cl^3}{2SO^3} = \begin{cases} 2CO \\ HCl \\ S^2O^4Cl^2 \end{cases}$$

unter Entwickelung von Kohlenoxydgas und Salzsäuregas in Pyrosulphurylchlorid verwandelt, und dass sich dabei secundär aus einem Theile der Salzsäure durch überschüssige wasserfreie Schwefelsäure das sogenannte Sulphurylhydroxylchlorid $= SO^2, HOCl$ erzeugt.

Schwefelsäurehydrat $= \dot{H}\ddot{\dot{S}}$ wirkt kalt bekanntlich nicht auf Chloroform, und will man dieses durch das $\dot{H}\ddot{\dot{S}}$ in bekannter Weise reinigen, so darf dasselbe daher keine wasserfreie Schwefelsäure enthalten.

Zur *Nachweisung* des Chloroforms, wo es in sehr geringer Menge vorkommt, hat Hofmann (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 769) in der dadurch bedingten Erzeugung von *Isonitril* $= C^8H^{10}N$ eine sehr ausgezeichnete und so empfindliche Reaction aufgefunden, dass man es dadurch noch sicher erkennen kann, selbst wenn sich davon nur 1 Theil, z. B. in 6000 Theilen Alkohol aufgelöst befindet, und zwar durch die höchst betäubenden Dämpfe desselben, deren Wirkung man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt.

Um dieses Isonitril in einer Chloroform enthaltenden Flüssigkeit zur Bildung und Auffassung zu bringen, giesst man dieselbe in eine Mischung von Anilin und einer Lösung von Natronhydrat in Alkohol; es erfolgt dann eine heftige Reaction mit Entwickelung des Isonitrils, welches nun durch den erwähnten reizenden Geruch erkannt wird. Ist nur sehr wenig Chloroform vorhanden, so unterstützt man die Reaction durch angemessenes Erwärmen.

Unter denselben Umständen bringen jedoch auch Bromoform, Jodoform und Chloral das Isonitril hervor, wogegen aber das Chloräthyliden keine Spur von dem Isonitril hervorbringt, so dass man

durch dessen Erzeugung auch das Chloroform von dem ihm so ähnlichen Chloräthyliden unterscheiden kann.

3. *Amyl-Alkohol* = $C^{10}H^{24}O^2$. Von diesem Alkohol scheint das folgende Derivat ein beachtenswerthes Heilmittel zu werden:

Amylum nitrosum nennt Schering (Archiv der Pharmac. CXCIV, 160) das *salpetrigsaure Amyloxyd* = $C^{10}H^{22}O + NO^3$, welches von englischen Aerzten gegen Asthma auf die Weise mit Erfolg angewandt worden ist, dass man es auf ein Tuch tropft und die mit atmosphärischer Luft gemischten Dämpfe einathmet. Dieser schon 1844 von Balard entdeckte Aether muss daher unter die officinellen Präparate aufgenommen werden, und er wird auch schon von Schering fabrikmässig bereitet und angeboten. Seine Bereitungsweise hat er nicht mitgetheilt. Nach Balard kann man diesen Aether erzeugen, wenn man die rothen Dämpfe, welche sich bekanntlich aus Salpetersäure durch Stärke beim Erwärmen entwickeln, in reinen Amyl-Alkohol unter Erhitzen desselben im Wasserbade einströmen lässt, oder wenn man Amyl-Alkohol mit Salpetersäure vermischt, gerade bis zur Wechselwirkung erwärmt und dieselbe dann von selbst sich fortsetzen lässt. In beiden Fällen geschieht die Behandlung in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, um nach vollendeter Reaction noch mit Feuer nachzudestilliren, was von der rückständigen Flüssigkeit noch bis zu +100° übergeht. Ueber +100° würde salpetersaures Amyloxyd etc. folgen. Der übergegangene Aether enthält Blausäure und andere Producte, wovon man ihn durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge, Waschen mit Wasser und Rectificiren reinigt, bei welcher Rectification aber nur aufgefangen werden muss, was bis zu +96° davon übergeht.

Dieser Aether bildet eine blassgelbe, eigenthümlich und gewürzhaft riechende Flüssigkeit, welche fruchtartig schmeckt, neutral reagirt, bei +96° siedet, 0,877 spec. Gewicht hat, sich leicht in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löst. Die Dämpfe davon sind entzündlich und verbrennen mit gelber, leuchtender und wenig russender Flamme. Beim Einathmen bewirkt der Dampf bald heftiges Kopfweh. Eine Lösung von Kali in Wasser wirkt nur wenig zersetzend darauf ein.

Umney (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 422) weist mit Prüfungen nach, dass das salpetrigsaure Amyloxyd in den Londoner Officinen oft so verschieden fremde Körper enthält, dass sich ein Arzt nicht sicher darauf verlassen kann.

Ueber diesen Aether hat auch Dr. Richardson (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I, 362) verschiedene Mittheilungen gemacht, woraus wir erfahren, dass er darin ein werthvolles und auch schon von Dr. Foster bestätigtes Heilmittel erkannt hat. Vom Dr. Richardson werden daselbst auch noch empfohlen:

a) *Natrium-Alkohol* = $C^4H^{10}NaO^2$ als kräftiges Aetzmittel, welches entsteht nach der Gleichung

$$\frac{C^4H^{12}O^2}{Na}\Big\} = \Big\{\begin{matrix}H^2\\ C^4H^{10}NaO^2\end{matrix}$$

bei der Behandlung von 1 Atom absolutem Alkohol mit 1 Atom Natrium unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Dieselben Dienste soll auch der

b) *Kalium-Alkohol* = $C^4H^{10}KO^2$, welcher in gleicher Weise mit Kalium erzeugt wird, thun. Und

c) *Methyl-Triäthyläther* = $C^2H^2(C^4H^{10})^3O^6$ als ein Anästheticum, welcher Körper bei der Behandlung von 3 Atomen Natrium-Alkohol mit 1 Atom Chloroform nach

$$\frac{3\,C^4H^{10}NaO^2}{C^2H^2Cl^3}\Big\} = \Big\{\begin{matrix}3NaCl \\ C^2H^2(C^4H^{10})^3O^6\end{matrix}$$

unter Abscheidung von 3 Atomen Chlornatrium hervorgebracht wird. — Bis auf Weiteres kann ich diese von Dr. Richardson empfohlenen Arzneikörper hier nur als möglicherweise officinell werdend ankündigen.

4. *Allyl-Alkohol* = $C^6H^{12}O^2$. Wie bereits S. 337 dieses Berichts angegeben, so haben Tollens, Weber und Henninger (Annal. der Chem. u. Pharmac. CLVI, 129 und 134) diesen Alkohol aus Glycerin mittelst Oxalsäure dargestellt und daraus wiederum (am angef. O. S. 152) Allylchlorür, Allylbromür und Allyljodür hervorgebracht, welche beiden letzten Haloidäther auf diesem Wege für die künstliche Bereitung von Senföl (Jahresb. für 1858 S. 188) vortheilhaft gewonnen werden können, und will ich daher hier die Verwandlung des Allyl-Alkohols in diese 3 Aether kurz mittheilen.

Allylchlorür = $C^6H^{10}Cl$ entsteht daraus sehr leicht, wenn man den Allyl-Alkohol mit Phosphorchlorür destillirt oder mit Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, den erzeugten Aether mit Wasser wäscht etc. Das Allylchlorür ist eine farblose und etwas reizend riechende Flüssigkeit, hat 0.9547 spec. Gewicht bei 0° und siedet bei +46 bis 47°.

Allylbromür = $C^6H^{10}Br$ erzeugt sich, wenn man den Allyl-Alkohol langsam in Phosphorbromür tropft, das unter heftiger Reaction und mit Entwickelung von Bromwasserstoffsäure erzeugte Allylbromür abdestillirt, wobei es zwischen +68 und 73° übergeht, nun fractionirt rectificirt und auffängt, was zwischen +70 und 71° abdestillirt, und was die Hauptmenge davon ausmacht.

Das Allylbromür ist eine farblose, reizend riechende Flüssigkeit, hat 1,436 spec. Gewicht bei +15° und destillirt bei +70—71°.

Allyljodür = $C^6H^{10}J$ bildet sich, wenn man 160 Grammen Allyl-Alkohol vorsichtig mit 254 Grammen Jod und 20 Grammen amorphem Phosphor vermischt, 24 Stunden lang verschlossen hinstellt, nun die Hälfte abdestillirt und die andere Hälfte erst nach einem Zusatz von Wasser nachdestillirt, weil sonst eine zerstörende Explosion stattfinden würde. Das Destillat wird mit kalihaltigem Wasser und darauf mit reinem Wasser gewaschen, dann rectificirt und dabei als reines Allyljodür aufgefangen, was zwischen +97 bis 100° übergeht. Die Eigenschaften sind nicht weiter angegeben worden, aber auch schon bekannt.

Tollens (Zeitschrift für Chemie. N. F. VI, 457) hat ferner gezeigt, dass sich ausser mehreren anderen Producten und unter steter Entwickelung von Wasserstoffgas ganz ansehnliche Mengen von

5. *Propyl-Alkohol* $= C^6H^{16}O^2$ erzeugen, wenn man Allyl-Alkohol und Kalihydrat auf +105° erhitzt und dann allmälig die Erhitzung steigert, bis sich bei +155° kein Wasserstoff mehr entwickelt. Bis auf Weiteres kann ich hier nur darauf hinweisen.

Acetonum $= C^6H^{12}O^2$. Unter den Umständen, wie der Aethyl-Alkohol (Jahresb. für 1869 S. 349) Jodoform hervorbringt, erzeugt auch, wie Lieben (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. VII, 226) gefunden hat, das *Aceton* so reichlich Jodoform, dass man dadurch die geringsten Mengen davon auffinden kann, und die Jodoformprobe (S. 401 dieses Berichts) dagegen noch empfindlicher als gegen Aethyl-Alkohol zu seyn scheint. Die für das Aceton angegebene und auch von Pharmacopoeen (Ph. Hamb., Ph. Hannov.) vorgeschriebene Prüfung auf Aethyl-Alkohol fällt daher als ganz unrichtig von selbst weg. Für die Aufnahme scheint die Prüfung gar nicht wiederholt worden zu seyn, da man doch sonst bald gefunden haben würde, dass kein Aceton existire, welches nicht selbst leicht Jodoform hervorbringt.

6. Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) $= C^{12}H^{12}O^2$. Bei dem jetzt so häufigen Gebrauch dieses Alkohols im reinen und krystallisirten Zustande ist es öfter vorgekommen, dass der Lieferant ihn wirklich *krystallisirt* versandte, dass er aber beim Empfänger *flüssig* angekommen war und dann unangenehme Reclamationen hervorrief. Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 410) weist nun die Ursache davon in der bekannten Eigenthümlichkeit des Phenyl-Alkohols nach, dass derselbe schon durch eine sehr geringe Menge von Wasser seinen Schmelz- und Erstarrungspunkt sehr erniedrigen und für gewöhnliche Temperaturen auch ganz verlieren kann. Wenn der ganz wasserfreie Phenyl-Alkohol bei +30° schmilzt und dann erst bei +20° wieder krystallinisch erstarrt, so reicht nach Hager schon 1/2 Proc. Wasser hin, um seinen Erstarrungspunkt auf +12° zu erniedrigen, worauf er dann über +12°, wie leicht einzusehen, flüssig ist, und um zu erklären, wie er von einem Ort krystallisirt abgesandt werden und an einem anderen Ort flüssig ankommen kann. Hierbei sind jedoch zwei Fragen zu erörtern: ist ein solcher, circa 1/2 Proc. Wasser enthaltender Phenyl-Alkohol für medicinische Anwendung auch zulässig? und wie ermittelt man, ob er nicht mehr Wasser enthält, wenn man ihn flüssig in die Hände bekommt?

In ersterer Beziehung glaubt Hager behaupten zu dürfen, dass für medicinische Zwecke ein 1/2 Procent Wasser enthaltender Phenyl-Alkohol nicht beanstandet werden könne, und dass er selbst für die Dispensationen zweckmässiger sey, weil man ihn dann nicht jedes Mal zu schmelzen brauche.

Ein unzulässig grösserer Gehalt an Wasser ist leicht schon dadurch erkannt, dass er in niederen Temperaturen nicht krystal-

lisirt (wobei nur zu beachten ist, dass der Phenyl-Alkohol immer nur langsam krystallisirt, namentlich wenn er sich in verschlossenen Gefässen befindet, und dass das Krystallisiren durch stossendes Bewegen sehr befördert werden kann). Würde z. B. ein Phenyl-Alkohol in einem Keller bei +13° bis +16° flüssig stehen, aber mehr oder weniger krystallinisch erstarren, wenn man etwas davon in ein verschlossenes Glas bringt, dieses einige Minuten lang öfter auf die Hand stösst, so wäre er dem wasserfreien Präparate sehr nahe; erfolgt dabei das Krystallisiren noch nicht, wohl aber dann, wenn man einige Krystallstücke von schwefelsaurem Kali einlegt, so enthält er schon etwas mehr Wasser, aber Hager hält ihn auch dann noch für zulässig. Statt dieser Behandlung ist übrigens eine Abkühlung bis zu +16°, dann zu +10° und so weiter, bis er erstarrt oder bei viel Wasser auch nicht krystallisirt, zweckmässiger angewandt. Im Winter ist diese Abkühlung leicht zu bewirken, und im Sommer stellt man etwas davon in einer Röhre einfach in Wasser, worin man sich Salmiak oder Salpeter lösen lässt.

Ueber die Anwendung der verschiedenen Sorten dieses Alkohols (Jahresb. für 1869 S. 376) zu Desinfectionen, wobei derselbe gegenwärtig eine hervorragende Stelle spielt, macht Schering (Archiv der Pharmac. CXCIV, 165) folgende Mittheilungen:

Als Streupulver zur Desinfection von Abtritten wird eben so zweckmässig wie billig eine Mischung von 70 Theilen Gyps, 20 Theilen Eisenvitriol und 10 Theilen Phenyl-Alkohol angewandt, und kann diese Mischung mit Wasser zum dünnen Brei angerührt auch benutzt werden, wo flüssige Desinfectionsmittel erforderlich werden.

Nachdem Abtritte mit vorstehender Mischung geruchlos gemacht und dann ausgeleert worden sind, kann man vor ihrer Wiederbenutzung als Streupulver auch eine Mischung von Torfstaub, Sägespänen, Braunkohlenasche oder lockerer Gartenerde mit 1 bis 2 Proc. Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) anwenden.

Ein kräftig wirkendes und zugleich billiges flüssiges Desinfectionsmittel wird erhalten, wenn man den flüssigen Theil des Rückstandes von der Chlorbereitung aus Salzsäure mit Braunstein (welcher Manganchlorür, freie Salzsäure und fortwährend langsam Chlor entwickelndes Mangansuperchlorid enthält) mit 2 bis 3 Proc. Phenyl-Alkohol vermischt.

Zum desinficirenden Anstrich der Pissoirs, der Viehtransportwagen und der Ställe an Orten, wo die Rinderpest auftritt, ist eine mit einigen Procenten Phenyl-Alkohol versetzte Kalkmilch sehr geeignet.

Zum Desinficiren der Luft in Krankenzimmern ist das Räuchern mit Phenyl-Alkohol oder einer Lösung desselben in Essigsäure dem Räuchern mit Chlorkalk vorzuziehen, weil der Geruch des Phenyl-Alkohols die Kranken nicht so belästigt, wie Chlorgas.

Um Abtrittbretter, Wände, Fussböden und Transportwagen zu desinficiren, ist eine Lösung von carbolsaurem Natron ungleich

zweckmässiger, wie das sogenannte Kreosotwasser (eine Mischung von 1 Eimer voll Wasser mit 2 Tassenköpfchen voll Phenyl-Alkohol), weil dieses viel flüchtiger ist.

Zum Desinficiren der Leibwäsche, Bettwäsche, Verbandmittel etc. reicht es völlig hin, wenn man diese Gegenstände in dem erwähnten Kreosotwasser einweicht und zuletzt damit bis zum Sieden erhitzt. Eine kürzlich empfohlene ähnliche Behandlung mit einer Lösung von Zinkchlorür ist überflüssig und wirkt sehr zerstörend auf die Wäsche.

Zu allen diesen Endzwecken genügt die käufliche rohe, mehr oder weniger gefärbte Carbolsäure, aber zu allen chirurgischen Zwecken verlangt Schering mit Fug nur den reinen, farblosen und krystallisirten Phenyl-Alkohol. In Berliner Lazarethen wird z. B. zu Wundverbänden eine Lösung davon in 12 und mehreren Theilen Provenceröl angewandt (vergl. auch die *phenolschwefelsauren* (sulfocarbolsauren) Salze von *Natron, Zinkoxyd, Baryt* und *Kupferoxyd* in diesem Berichte S. 298. 300. 319. 322).

7. *Enodyl-Alkohol* $=C^{22}H^{48}O^{2}$. Durch den weiter unten im Artikel „Oleum Rutae" referirten Beweis, dass der Hauptbestandtheil dieses Oels kein Aldehyd, sondern ein Keton sey, scheint die Existenz dieses im Jahresberichte für 1860 S. 199 aufgeführten Alkohols von selbst wegzufallen.

6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

Prüfung der ätherischen Oele. In der Reaction der ätherischen Oele mit reiner concentrirter Schwefelsäure $=\dot{H}\ddot{S}$ und in dem Verhalten des dadurch erzeugten Products gegen 90procentigen Alkohol hat Hager (Pharmaceutische Centralhalle XI, 169—172; 187—188 und 195—197) ein Mittel nachgewiesen, von dem man bei der Prüfung der ätherischen Oele auf ihre Identität und Reinheit nützliche Anwendung machen kann.

Zu diesem Endzweck wählt man einen, etwa 1,3 Centimeter weiten Probircylinder, bringt 5 bis 6 Tropfen des zu prüfenden Oels hinein, setzt 25 bis 30 Tropfen der concentrirten Schwefelsäure hinzu, schüttelt beide durch einander und beobachtet das Verhalten: entweder findet dabei gar keine, oder eine kaum fühlbare, oder eine starke oder eine sehr heftige und bis zur Entwikkelung von Dämpfen sich steigernde Erhitzung statt, und je nach den Oelen ist ferner die Mischung auch verschieden gefärbt und bald klar, bald trübe.

Erst dann, wenn die hierbei erhaltene Mischung völlig erkaltet ist, setzt man 8 bis 10 Cubic-Centimeter von dem starken Weingeist hinzu, schüttelt gehörig durcheinander und beobachtet dessen Wirkung: entweder erzeugt sich eine dunkle oder helle verschiedenfarbige, so wie eine klare oder eine trübe Lösung und das;

was sich in letzterem Falle beim ruhigen Stehen aus der Mischung absetzt, kann eine verschiedene Form oder Farbe haben, ist jedoch in kaltem Alkohol nicht, in siedendem Alkohol dagegen etwas oder nicht ganz, aber leicht in Chloroform löslich. — Die Mischung aus Oel, Schwefelsäure und Weingeist kann seyn:

1. *klar* und *durchsichtig* oder nur äusserst *unbedeutend trübe* und zwar

a. völlig klar bei Oleum Amygdalarum amararum, Ol. Anethi, Ol. animale aethereum, Ol. Caryophyllorum, Ol. Foeniculi, Ol. Rosarum, Ol. Saturejae, Ol. Sinapis, Ol. Succini rectif., Nitrobenzinum und Petroleum rectificatum.

b. klare weingeistige Flüssigkeit über der Mischung von Schwefelsäure und Oel bei Oleum Anisi vulgaris und Oleum Anisi stellati.

c. nur unbedeutend trübe oder fast klar bei Oleum Caryophyllorum, Ol. Cinae, Ol. Menthae piperitae, Ol. Serpylli und Ol. Valerianae.

2. mehr oder weniger *trübe* oder *milchig trübe* bei den meisten übrigen hier nicht genannten Oelen.

Die brenzlichen Oele, wie *Benzin* und *Petroleum*, erhitzen sich mit der Schwefelsäure nicht oder, wie *Oleum Succini*, nur wenig. Dieses schwache Erhitzen findet auch bei einigen ätherischen Oelen statt, wie z. B. bei Oleum Menthae piperitae und bei Oleum Sinapis.

Nach dieser Darstellung des Verhaltens der Oele gegen Schwefelsäure und Alkohol im Allgemeinen legt Hager dasselbe nun bei den einzelnen Oelen der Reihe nach specieller vor:

Oleum Amygdalarum amararum aethereum gibt mit der Schwefelsäure eine völlig klare und bräunliche Mischung unter mässiger Selbsterhitzung (worin bei Gegenwart von Chloroform kleine Tröpfchen schwimmen würden). Mit dem Alkohol vereinigt sich die Mischung klar und fast farblos.

Oleum Absinthii erzeugt mit der Schwefelsäure unter starker Erhitzung und Dampfentwickelung eine rothbraune trübe Mischung, welche mit dem Weingeist eine undurchsichtige und scheinbar trübe, dunkle grün violette, aber mit mehr Alkohol eine klare grüne Lösung bildet.

Oleum Anethi liefert mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkel gelbrothe, wenig trübe dünnflüssige Mischung, die sich mit dem Alkohol blass zimmetbraun oder hell bräunlichroth und klar vereinigt, eine etwaige Trübung dabei verschwindet beim Erwärmen.

Oleum Angelicae bringt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dampfbildung eine dunkel gelbbraune oder röthlich braune, trübe, nach dem Zusatz von Weingeist dunkel röthlichbraune oder dunkel rothgelbe Mischung hervor. Die Trübung darin vereinigt sich bald zu kleinen, allmälig niedersinkenden Flocken, und beim Aufkochen wird die Flüssigkeit dunkler und klar, ohne dass sich die Flöckchen auflösen. Ohne dieses Aufkochen klärt

sich die Mischung, die Flüssigkeit ist dann braungelb, der Bodensatz locker und in der Flüssigkeit leicht vertheilbar.

Oleum animale aethereum gibt mit der Schwefelsäure unter sehr schwacher Erwärmung eine gelblich trübe Mischung, welche durch den Alkohol klar und gelb oder bräunlich gelb wird.

Oleum Anisi vulgaris und *Oleum Anisi stellati* liefern beide mit der Schwefelsäure ein dickes und dunkelrothes und ein flüssiges und klares Gemisch; der *dicke* Theil ist dunkel- bis schwarz und bleibt beim Schütteln mit dem Alkohol fest am Glase hängen, während der flüssige Theil sich mit dem Alkohol klar und kaum färbend mischt.

Oleum Aurantiorum corticum und *Oleum Aurantiorum dulce* erzeugen beide mit der Schwefelsäure unter starkem Erhitzen eine rothbraune und trübe Mischung, welche durch den Alkohol weisslichgelb wird, aber trübe bleibt und auch beim Erhitzen nicht klar wird. Nach 1—2 Tagen ist der Bodensatz der nicht erhitzten Mischung sehr bedeutend, weisslich und zusammenhängend flockig.

Oleum Aurantii florum mischt sich mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung, nach dem Zusatz von Weingeist ist das Gemisch trübe und hell caffeebraun, ins Röthliche sich ziehend, nach dem Aufkochen etwas dunkler und weniger trübe.

Oleum Bergamottae zeigt ein ähnliches Verhalten, wie das vorhergehende Oel; die weingeistige Mischung ist blass graugelblich; der Bodensatz bildet sich bald, liegt fest an und schwimmt nach heftigem Schütteln flockig herum; nach 1—2 Tagen ist der Bodensatz nur noch unbedeutend, graugelb und lässt sich durch Schütteln nur schwer in der gelben klaren Flüssigkeit flockig vertheilen.

Oleum Cajeputi erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dämpfebildung eine dünnflüssige, nicht sehr dunkel gelbrothe, etwas trübe Mischung, die durch den Alkohol blass rosagrau, trübe, und beim Erhitzen ziemlich klar wird. Nach 1 bis 2 Tagen ist die Flüssigkeit klar und hell bräunlichgelb, während der Bodensatz einen durchsichtigen Tropfen bildet und kleine durchsichtige Tröpfchen an der Gefässwandung hängen, und beim Schütteln zeigen sich die Tropfen harzartig.

Oleum Carvi gibt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und mässiger Dampfbildung eine dünnflüssige, dunkelgelbe oder rothbraune, etwas trübe Mischung, welche durch den Alkohol roth und beim Erhitzen himbeerroth und zugleich klar wird.

Oleum Cascarillae bildet mit der Schwefelsäure ein dunkelbraunrothes, trübes Gemisch, welches mit dem Alkohol dunkel bräunlichroth wird, aber trübe bleibt, und etwa 1 Stunde nach dem Aufkochen dunkel bräunlich violett oder dunkel bräunlichroth erscheint.

Oleum Cassiae cinnamomi bringt mit der Schwefelsäure unter starker Erhitzung und Dampfentwickelung eine dunkel schwarzbraune, sehr dickflüssige Mischung hervor, die mit dem Weingeist eine milchig trübe, olivengrüne Flüssigkeit bildet, welche beim Schütteln die erkaltete schwarze Schwefelsäuremischung nur

schwierig aufnimmt. Am folgenden Tage besteht die ganze Mischung zu $^{2}/_{5}$ in einem grauen Bodensatz und zu $^{3}/_{5}$ in einem klaren gelbbräunlichen Liquidum.

Oleum Cinae gibt mit der Schwefelsäure unter mässiger Erwärmung und Dämpfebildung eine dunkelrothe trübe Mischung, welche mit dem Weingeist hell zimmetbraun und beim Erhitzen fast klar wird.

Oleum Citri verhält sich wie das Bergamottöl, aber nach 1 bis 2 Tagen bildet der unbedeutende Bodensatz einen durch Schütteln nicht zertheilbaren, durchsichtigen, gelblichen Tropfen, der gewöhnlich von einem dünnen Bodensatze wie mit einem Anfluge umgeben ist.

Oleum Copaivae liefert mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dampfbildung eine dunkel gelbrothe, trübe Mischung, die durch den Alkohol lilaroth wird, aber trübe bleibt, selbst beim Erhitzen, wodurch die Farbe mehr himbeerroth wird. Nach 1—2 Tagen zeigt sich auf dem Boden ein kleiner ungelöster Tropfen oder, wenn nicht erhitzt wurde, ein weisslich gelber, in der klaren dunkelbraunen Flüssigkeit sich leicht zertheilender Bodensatz.

Oleum Coriandri erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dampfbildung eine dunkelrothe, flüssige und kaum trübe Mischung, welche durch den Alkohol dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne erscheint, aber trübe bleibt, und helle Flöckchen absondert; beim Erhitzen wird die Mischung braun und klar, bis auf wenige darin umherschwimmende dunkle Partikelchen.

Oleum Cumini bringt mit der Schwefelsäure unter geringer Erhitzung und Dampfbildung eine dunkelrothe, flüssige und etwas trübe Mischung hervor, welche durch den Alkohol röthlich gelb wird, aber trübe bleibt, durch Erhitzen jedoch fast klar wird.

Oleum Eucalypti globuli liefert mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine hell rothgelbe trübe Mischung, welche durch den Weingeist weisslich pfirsichblüthfarbig oder blass rosagrau wird, aber auch beim Erhitzen trübe bleibt, und allmälig setzt sich daraus ein weisslich gelber harzähnlicher Tropfen ab.

Oleum Foeniculi erzeugt mit der Schwefelsäure eine dunkelrothe und ziemlich klare Mischung, die mit dem Weingeist eine völlig klare gelbliche Lösung bildet.

Oleum Geranii gibt mit der Schwefelsäure unter starker Erhitzung und dichter Dampfbildung eine dunkel gelbrothe, trübe Mischung, welche durch den Alkohol mehr oder weniger dunkelbraun wird und beim Erhitzen einen Stich ins Rothe bekommt, aber auch dabei trübe bleibt.

Oleum Hyssopi bringt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dampfbildung eine dunkel gelbrothe und nur wenig trübe Mischung hervor, welche durch den Alkohol dunkel lilagrau oder grau und rosafarbig wird, aber trübe bleibt. Beim Erhitzen scheiden sich anfangs helle Flocken ab, wobei die Flüssigkeit etwas klarer und gesättigt lila wird. In der Ruhe setzt sich dann ein geringer, feinkörniger, gelblicher Bodensatz ab.

Oleum Juniperi baccarum liefert mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung ein dünnflüssiges, dunkel gelblichrothes und trübes Gemisch, welches durch den Alkohol hell chamois oder schmutzig rosa wird, aber sehr trübe bleibt, selbst beim Erhitzen. Zuweilen scheiden sich auch weisse Flocken ab. Nach einigen Stunden sammeln sich auch einige weissliche oder gelbliche Harztropfen auf dem Boden an.

Oleum Juniperi empyreumaticum s. *cadinum* gibt mit der Schwefelsäure unter bedeutender Erhitzung, aber ohne Dampfbildung eine rothbraune und trübe Mischung, die durch den Alkohol klar und braun wird.

Oleum Juniperi ligni erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dampfbildung eine orangerothe und trübe Mischung, welche durch den Alkohol blass oder weisslich chamois wird, aber auch beim Aufkochen trübe bleibt. Nach einigen Stunden haben sich dann einige wenige weisse Flocken daraus abgesetzt.

Oleum Lavandulae bringt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkel braunrothe und trübe Mischung hervor, die durch den Alkohol dunkelbraun mit einem Stich ins Grünliche erscheint, aber trübe bleibt. Beim Erhitzen und Vermischen mit mehr Alkohol wird sie klar, bis auf einige darin umherschwimmende Partikelchen.

Oleum Macidis liefert mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkelrothe und trübe Mischung, die durch den Alkohol etwas dunkel röthlichbraun wird, aber trübe bleibt. Beim Erhitzen wird sie dunkler braun mit einem Stich ins Lila, bleibt aber auch dabei trübe (bei einer anderen Probe des Oels war die Mischung nach dem Zusatz von Alkohol blass röthlich und trübe).

Oleum Majoranae gibt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung, aber ohne Dampfbildung eine gelbrothe, trübe Mischung, welche bei dem Verdünnen mit Alkohol pfirsichblüthfarbig wird, aber sehr trübe und fast milchig bleibt, beim Erhitzen jedoch weniger milchig wird.

Oleum Melissae indicum bringt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine bräunlich dunkelrothe und trübe Mischung hervor, die durch den Alkohol zimmetbraun wird, aber trübe bleibt. Beim Erhitzen wird sie ziemlich klar, bis auf darin umher schwimmende dunkle schwere Tröpfchen.

Oleum Menthae piperitae germanicum (?) erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung, aber ohne Dampfbildung eine hell gelblich rothe und trübe Mischung, welche beim Verdünnen mit Alkohol gelblich roth und trübe bleibt, aber beim Erhitzen johannisbeerroth und durchsichtiger wird.

Oleum Menthae piperitae optimum gibt mit der Schwefelsäure unter geringer Erwärmung und ohne Dampfbildung eine ziemlich dunkle gelblich rothe Mischung, die bei dem Verdünnen mit Weingeist heller und mehr himbeerroth und klarer, aber auch beim Erhitzen nicht völlig klar wird.

Oleum Menthae piperitae anglicum verhält sich wie das vorhergehende Oel, aber es gibt bei dem Zusatz von Weingeist eine klare und nur mit einem Stich ins Himbeerrothe versehene Flüssigkeit.

Oleum Menthae piperitae americanum liefert mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkle bräunlichrothe Mischung, welche bei dem Verdünnen mit Alkohol hell gelblichbraun oder röthlichbraun wird, jedoch trübe bleibt, aber beim Erhitzen klar und hellbraun wird.

Oleum Menthae crispae erzeugt mit der Schwefelsäure unter starker Erhitzung, aber ohne Dampfbildung eine dunkel gelbrothe Mischung, die nach dem Verdünnen mit Alkohol chamoisfarbig und noch sehr trübe ist, aber beim Erhitzen ziemlich klar wird.

Oleum Origani cretici bildet mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und nur geringer Dampfbildung eine trübe gelblichrothe Mischung, welche nach dem Verdünnen mit Alkohol nur noch kaum gelblich gefärbt und bis auf kleine durchsichtige darin umher schwimmende Tröpfchen klar ist, welche letzteren beim Erhitzen noch weiter verschwinden.

Oleum Petrae rectif. offic. gibt mit der Schwefelsäure ohne Erhitzung eine nur sehr schwach bräunliche Mischung, die mit dem Weingeist farblos wird, beim Erhitzen ganz klar und farblos bleibt, während Oeltröpfchen an der Oberfläche schwimmen.

Oleum Rorismarini liefert mit der Schwefelsäure unter starker Erhitzung, aber ohne Dampfbildung eine gelblichrothe und trübe Mischung, welche nach dem Verdünnen mit Alkohol chamoisfarbig und milchig trübe erscheint und auch beim Erhitzen trübe bleibt. Nach 1 bis 2 Tagen ist jedoch die Flüssigkeit klar und röthlichoder gelblichbraun, indem sich dann klare Oeltröpfchen auf dem Boden und unter dem Niveau der Flüssigkeit angesammelt haben.

Oleum Rosarum verum erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und dicker Dampfbildung eine dunkel braunrothe Mischung, die nach dem Verdünnen mit Alkohol klar, braun und durchsichtig erscheint (vgl. Jahresb. für 1849 S. 166).

Ueber dieses Rosenöl hat Hager (Pharm. Centralhalle X, 65) auch noch einen besonderen Artikel herausgegeben, worin er seine schon vor 6 Jahren (Jahresber. für 1864 S. 230(empfohlene Prüfungsmethode des Rosenöls gegen die von Redwood (Jahresb. für 1866 S. 341) erklärte Unzuverlässigkeit derselben zu vertheidigen sucht, und zwar mit der Annahme, dass das von Redwood zur Nachprüfung angewandte Rosenöl sicher eben so wenig echt gewesen sey, wie die in Deutschland erreichbaren Proben desselben, und mit dem Hinzufügen, dass er seine seit jener Zeit wiederholt angewandte Prüfungsweise des Rosenöls immer stichhaltig befunden habe. Da diese Rosenölprobe nun in dem citirten Jahresberichte ausführlich mitgetheilt worden ist, und da sie dieselbe betrifft, wie ich sie im Vorstehenden nach Hager's neuesten Angaben referirt habe, so weise ich hier auf den erwähnten besonderen Artikel hin.

Oleum Petroselini gibt mit der Schwefelsäure unter mässiger Erwärmung und Dampfbildung eine sehr dunkelrothe Mischung, welche nach dem Verdünnen mit Alkohol noch sehr trübe und röthlich chocoladefarbig erscheint, helle Flocken abscheidet, die sich beim Erhitzen vereinigen und als eine dunkelfarbige Masse zu Boden sinken, in Folge dessen die Flüssigkeit nun weniger trübe wird.

Oleum Rutae erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung ein dunkelrothes und trübes Gemisch, welches nach der Verdünnung mit Alkohol gesättigt himbeerroth und nur noch mässig trübe erscheint, aber beim Erhitzen ganz klar wird. (Vgl. dieses Oel weiter unten).

Oleum Sabinae bildet mit der Schwefelsäure eine dunkelrothe und nur wenig trübe Mischung, die durch die Verdünnung mit Weingeist röthlich-lehmfarben wird, aber trübe bleibt auch beim Erhitzen, worauf sie blass himbeerroth erscheint.

Oleum Salviae gibt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkelrothe und trübe Mischung, welche nach dem Verdünnen mit Alkohol noch trübe, aber himbeerroth erscheint und beim Erhitzen klar wird.

Oleum Sassafras erzeugt mit der Schwefelsäure unter starker und anhaltender Erhitzung und Dampfbildung eine schwarzrothe Mischung, die beim Verdünnen mit dem Weingeist intensiv und dunkel kirschroth, bei stärkerer Verdünnung auch klar und dunkelroth wird, und zuweilen bemerkt man dabei auch einige ausgeschiedene, kohlige und in Alkohol schwer lösliche Partikelchen.

Oleum Saturejae gibt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkelrothe und trübe Mischung, die beim Verdünnen mit dem Alkohol klar und blass himbeerfarbig wird.

Oleum Serpylli bringt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine dunkel blutrothe und trübe Mischung hervor, welche bei dem Verdünnen mit Alkohol noch trübe bleibt, einen gelblichen Farbenton mit Himbeerroth annimmt und beim Erhitzen fast klar wird.

Oleum Sinapis gibt mit der Schwefelsäure unter kaum bemerkbarer Erwärmung eine klare und wenig gelbliche Mischung, die bei dem Verdünnen mit Alkohol klar bleibt und farblos wird. — Ein *verfälschtes Senföl* mischte sich mit der Schwefelsäure unter starker Erhitzung und Dampfbildung zu einem schwarzbraunen Product, welches mit Alkohol eine dunkelbraune klare Flüssigkeit erzeugte. — Ein anderes mit *Chloroform* und mit einem *fremden ätherischen Oel* (Eucalyptusöl?) verfälschtes Senföl gab mit der Schwefelsäure eine klare und hell blutrothe Mischung, die bei dem Verdünnen mit Alkohol zwar fast farblos wurde, aber etwas trübe erschien. — Die Prüfung des Senföls hat Hager noch speciell abgehandelt, worüber nachher das Weitere vorkommt.

Oleum Succini bildet mit der Schwefelsäure unter kaum bemerkbarer Erwärmung eine dunkelgelbe und trübe Mischung, welche beim Verdünnen mit dem Alkohol gelb wird, aber etwas trübe

bleibt, jedoch beim Erhitzen klar wird, unter Absonderung einiger wenigen klaren Oeltröpfchen.

Oleum Tanaceti erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und Dampfbildung eine dunkelrothe und nur wenig trübe Mischung, welche beim Verdünnen mit Alkohol gesättigt gelblichroth wird, aber schwach trübe bleibt und beim Erhitzen völlig klar wird.

Oleum Thymi mischt sich mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung zu einem rothen und trüben Product, welches beim Erhitzen klar wird unter Absonderung von vielen Oeltröpfchen.

Oleum Unonae odoratissimae erzeugt mit der Schwefelsäure unter Erhitzung und Dampfbildung eine sehr dunkelrothe und trübe Mischung, welche beim Verdünnen mit dem Alkohol blass ziegelroth wird, aber sehr trübe bleibt und beim Erhitzen nur wenig klarer wird. — Das Oel war direct von F. Steck bezogen worden (Jahresb. für 1868 S. 166).

Oleum Valerianae gab mit der Schwefelsäure unter Erwärmung und schwacher Dampfbildung ein dunkelrothes und nur wenig trübes Gemisch, welches mit dem Alkohol dunkel himbeerroth wurde, aber trübe blieb, jedoch beim Erhitzen klar oder fast klar wurde.

Oleum Terebinthinae zeigte sich bei dieser Oelprobe so abnorm, dass Hager davon abstand, demselben in obiger Reihe eine Stelle anzuweisen. Gute frische Sorten davon erhitzten sich mit Schwefelsäure, entwickelten Dämpfe und färbten sich gelblich dunkelroth bis dunkel braunroth, und gaben dann mit dem Alkohol wenig trübe bis milchig trübe, weisse, röthliche und bräunliche Flüssigkeiten, welche nach dem Aufkochen sehr oder wenig trübe erschienen.

Es ist klar, dass alle hier aufgeführten Oele, wenn sie bei der Probe mit Schwefelsäure, Alkohol etc. irgend eine Abweichung in ihrem Verhalten darbieten, als unrichtig beschaffen oder verfälscht angesehen werden müssen, ohne daraus bestimmt folgern zu können, welche Ursache der Abweichung zu Grunde liegt. Hager hat nun zwar zu diesen Prüfungen die einzelnen Oele von mindestens 2 verschiedenen Jahrgängen oder aus verschiedenen guten Bezugsquellen angewandt, aber er ist doch noch der Ansicht, dass dieselben Prüfungen mit den Oelen von noch mehreren Erndten wiederholt werden müssten, bevor man die von ihm aufgestellten Verhältnisse gegen Schwefelsäure etc. als specifische Reactionen ansehen könne.

Hager bemerkt endlich, dass das Terpenthinöl bisher das Verfälschungsgespenst vieler ätherischen Oele gewesen sey, dass aber gegenwärtig das Eucalyptusöl die Stelle desselben vertrete und auch sich sehr dazu eigne, weil es keinen specifischen Geruch besitze und auch farblos sey. Zur Nachweisung dieses Eucalyptusöls ist aber noch Mehr zu erforschen, indem es bei obiger Oelprobe nichts Auffallendes gezeigt hat.

Flückiger (Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1870 S. 261) bespricht die grossen Schwierigkeiten, welche die Prüfung der ätherischen Oele auf Echtheit und Beimischungen darbietet und welcher wegen dieselbe trotz zahlreicher ernster Bestrebungen noch sehr unvollkommen und in vielen Fällen unlösbar geblieben ist. Die Ursachen davon können wir einfach darauf zurückführen, dass wir es hier bekanntlich nicht mit reinen und einfachen Verbindungen zu thun haben, sondern mit einer grossen Anzahl von unregelmässigen, selbst aus einerlei Material bereitet ungleich gefärbten und beim Aufbewahren sich leicht und immer weiter chemisch verändernden Gemischen, zu deren Beurtheilung uns bisher nur Farbe, Geruch, Geschmack, Consistenz, specifisches Gewicht, Siedepunkt, Löslichkeit in Wasser und Alkohol, Brechungscoefficient, Rotationsvermögen und chemische Reactionen zu Gebote standen und auch vortreffliche Dienste leisteten, namentlich legt Ref. grossen Werth auf die Farbe und Consistenz der unverfälschten Oele im frischen, älteren und alten Zustande, wiewohl wir diese Verhältnisse nicht gleichzeitig an den vorliegenden Oelen beobachten können, während specifisches Gewicht und Siedepunkt wohl jeder Zeit leicht und sicher bestimmt werden können, aber wegen der ungleichen relativen Verhältnisse der auch in den echten Oelen mit einander gemengten Körper keine grosse Bedeutung haben, so dass mit dem ersteren wohl sicher nur zu entscheiden ist, ob uns ein Oel vorliegt, welches specifisch leichter oder schwerer als Wasser ist. Was die Löslichkeit in Wasser und Alkohol anbetrifft, so entspricht sie im Allgemeinen auch wohl nur dem Satz, dass sich die Oele um so schwerer darin lösen, je weniger Sauerstoff sie enthalten, und so umgekehrt. In Betreff des Drehungsvermögens (Jahresb. f. 1868 S. 379) äussert sich Flückiger dahin, dass dasselbe allerdings einfach und scharf zu bestimmen sey, wenn man im Besitz des dazu nöthigen Instruments wäre, dass man aber doch nicht sagen könne, dass dasselbe constant sey und überhaupt eine sichere Beurtheilung gewähre, weil die Drehkraft der in den Oelen mit einander gemengten Bestandtheile eine verschiedene und oft ganz entgegengesetzte sey, wie z. B. einige Arten von Terpenthinöl nach rechts, andere nach links rotiren, so dass man daraus eine Mischung würde herstellen können, welche weder rechts noch links rotirt. Einige Oele sind optisch ganz unwirksam, und würde man also darin mittelst des Polaristrobometer wohl einen geringen Zusatz von einem rechts oder links rotirenden Oel entdecken können, aber der Betrug würde solches durch Zusatz von einem entgegengesetzt drehenden Oel wohl leicht zu vereiteln im Stande seyn.

Unter den *Reactionsmitteln* räumt Flückiger der *Schwefelsäure* und der *Salpetersäure* den ersten Rang ein, und indem er auf die im Vorhergehenden referirte schöne Arbeit von Hager hinweist, theilt er einige beachtenswerthe Erfahrungen mit, welche er bei derartigen Versuchen gemacht hat. Bei der Behandlung der Oele mit Schwefelsäure fand er darin einen grossen Uebelstand, dass diese Säure sich damit sehr und oft sogleich erhitzt, und dass



durch diese Erhitzung der Verlauf der Reaction gewöhnlich gar zu sehr beschleunigt und zu weit geführt wird, so dass sich die aufzufassenden Erscheinungen allzu rasch der Beobachtung entziehen. Als er sich dann nach einem zweckwässigen Verdünnungsmittel umsah, fand er in dem *Schwefelkohlenstoff* einen Körper, womit bei dieser Prüfung alle Uebelstände und Hindernisse vortrefflich beseitigt werden können. Derselbe verdünnt die Schwefelsäure nicht und hebt ihre, gerade durch die Concentration derselben bedingte Wirkung auf das Oel nicht auf (wie solches durch Verdünnung mit Wasser eine nothwendige Folge seyn würde), sondern er lässt sie schöner, reiner und ungleich langsamer verlaufend auftreten, so dass man sie schärfer beobachten und vergleichen kann. Derselbe wird ferner, wie sich Flückiger durch Versuche überzeugt hat, unter den bei solchen Prüfungen vorliegenden Umständen weder von concentrirter Schwefelsäure noch von selbst rauchender Salpetersäure angegriffen, und er ist daher ohne allen Einfluss auf die Wirkung der Schwefelsäure bei den Oelen und auf die dadurch auftretenden Phänomene und Farben, welche beobachtet werden sollen. In Gmelin's Handbuch der Chemie 5 Aufl. I. S. 674 wird der Schwefelsäure zwar eine Einwirkung auf den Schwefelkohlenstoff beigelegt, aber Flückiger hat sie selbst tagelang in einer verschlossenen Röhre bei +100° mit einander in Berührung gelassen, ohne dass eine bemerkbare Wechselwirkung eintrat (vergl. dabei S. 277 d. B.).

Was hier nun nach Flückiger im Allgemeinen für die *ätherischen Oele* vorgetragen worden, gilt mehr oder weniger eben so im Allgemeinen auch für die *fetten Oele* und wie beide Reihen von Arzneikörpern nun speciell auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure unter Hinzuziehung des indifferenten Schwefelkohlenstoffs geprüft werden müssen, so hat derselbe bis jetzt nur einige Beispiele vorgelegt, nämlich von Oleum jecoris Aselli, Oleum Ricini und Oleum Sesami, worüber ich bereits S. 393 etc. referirt habe, und von Oleum Valerianae, Oleum Cubebarum und Copaivabalsam, worüber ich gleich nachher S. 461 etc. berichten werde.

Will man bei den Prüfungen dieser Art nicht erst die Reactionen und Färbungen durch Schwefelsäure oder Salpetersäure allein, sondern dieselbe nur durch beide Säuren gemeinschaftlich erfahren, so kann man sie zu einer gleichen Anzahl von Tropfen mit einander vermischen und das Gemisch für dergleichen Prüfungen vorräthig halten, um davon dann allemal 2 Tropfen für die Probe zu gebrauchen.

Flückiger beklagt es sehr, dass für die durch die beiden Säuren erzeugten Färbungen noch keine chemischen Erklärungen hätten gewonnen werden können, ihre Hervorrufung somit noch ganz in das Gebiet der reinsten Empirie falle, und wir also gezwungen wären, die günstigsten Bedingungen zu ihrer Erzeugung aufzusuchen und dieselben dann möglichst genau inne zu halten, da die Färbungen unter ungleichen Umständen sehr verschieden ausfallen könnten. Hierzu liefert die von Flückiger aufgesuchte

und gefundene zweckmässige Verwendung des Schwefelkohlenstoffs nun einen sehr schätzenswerthen Beitrag.

Die chemische Aufsuchung sowohl der Bestandtheile, welche die Färbungen erfahren, als auch der Natur der gefärbten Producte und deren Entstehungsweise gehört jedenfalls zu den schwierigsten und vielleicht niemals zu erschöpfenden Aufgaben der Chemie, aber so viel dürfte darüber doch wohl schon im Allgemeinen angenommen werden können, dass die gefärbten Producte bei den *ätherischen Oelen* aus irgend einem denselben wesentlich angehörigen Bestandtheil, bei den *fetten Oelen* dagegen aus irgend einem darin aufgelösten und dem eigentlichen Fett nicht angehörigen Körper durch die Säuren erzeugt werden.

Schliesslich möge noch erwähnt werden, was Flückiger auch selbst bei dem nachher folgenden „Oleum Valerianae" einräumt, nämlich dass die Farbenreactionen wohl im Stande seyn können, ein Oel sicher zu identificiren, aber nicht oder nur dann eine Verfälschung desselben bekunden., wenn die Farbenreactionen weniger rein und weniger intensiv auftreten, sowohl bei den ätherischen wie bei den fetten Oelen.

Oleum Amygdalarum amararum aethereum. Nach dem, was für die Prüfung des Bittermandelöls auf eine Verfälschung mit dem sogenannten künstlichen Bittermandelöl oder Nitrobenzin $= C^{12}H^{10}O + NO^3$ in den vorhergehenden Jahresberichten referirt worden ist, hat sich auch Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1870 S. 196) damit beschäftigt und Resultate erhalten, nach denen allein nur die im Jahresberichte für 1863 S. 137 angegebene und theoretisch erklärte Ueberführung des Nitrobenzins in Anilin und wiederum dessen weitere Verwandlung in gefärbte Derivate eine eben so einfache und glänzende wie zuverlässige chemische Constatirung gewähren kann, indem sich das Bittermandelöl bei den prachtvollen und unzweideutigen Farbenreactionen, welche mit dem erzeugten Anilin leicht hervorzubringen sind, gar nicht betheiligt.

Für die *Erzeugung* des Anilins kann man *nascirenden Wasserstoff*, aber auch, wie Flückiger zeigt, noch zweckmässiger *Zinkstaub* anwenden. Im *ersteren* Fall verwendet man zweckmässiger granulirtes Zink und verdünnte Schwefelsäure von 1,11 spec. Gewicht, als Eisenfeile und Essigsäure, weil das hierbei entstehende essigsaure Eisensalz für die Reactionen gerade nicht hinderlich ist, sie aber doch nicht ganz so schön hervortreten lässt. Man übergiesst demnach z. B. 10 Grammen granulirtes Zink mit 10 Grammen der verdünnten Schwefelsäure, fügt 1 bis 2 Grammen von dem zu prüfenden Bittermandelöl hinzu, lässt einige Stunden lang unter öfterem Durchschütteln stehen und filtrirt das abgesonderte Oel durch ein genässtes Filtrum ab. Man hat nun eine farblose, das erzeugte Anilin als schwefelsaures Salz und schwefelsaures Zinkoxyd enthaltende Flüssigkeit und man kann daraus auch das letztere Salz mit Alkohol ausfällen und abfiltriren, aber erforderlich ist solches nicht, um die nachher anzuführenden Reactionen damit

anzustellen. Im *zweiten* Falle vermischt man das zu prüfende Bittermandelöl mit dem Zinkstaub (anstatt dessen auch „Ferrum reductum“ angewandt werden kann) in einer Digerirflasche zum dicken Brei, verschliesst mit einem Kork, bindet denselben fest und erhält die Flasche einige Stunden lang in einer Temperatur von 100°; zweckmässig ist es, jenen Brei mit ein wenig Alkohol vor dem Erhitzen zu verdünnen. Nach diesem Erhitzen wird der Brei jedenfals mit Alkohol verdünnt und filtrirt. Das Filtrat enthält nun das Bittermandelöl und Anilin; man sättigt darin das letztere mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure, verdunstet den Alkohol und filtrirt dann das ausgeschiedene Bittermandelöl durch ein genässtes Filtrum ab, und man hat nun eine farblose concentrirte Lösung von schwefelsaurem Anilin für die Farben-Reactionen.

Für die *Farben-Reactionen* mit der nach der ersten oder zweiten Methode erhaltenen farblosen Lösung von schwefelsaurem Anilin kann man Kalibichromat, Eisenchlorid und chlorsaures Kali verwenden, indem man kleine Partikelchen davon hineinwirft: das erstere ruft sofort eine *blaue* Farbe hervor, welche dann bald in Roth, Braun und schliesslich in Dunkelgrün bis fast Schwarz übergeht; das Eisenchlorid bewirkt eine rothe und das chlorsaure Kali dagegen eine violette oder, bei sehr geringen Mengen, eine schön und rein rosenrothe Färbung. Reagirt das chlorsaure Kali bei grosser Verdünnung nicht sogleich, so fügt man nach kurzer Zeit noch ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu, wie solches bei der mit Zink und Schwefelsäure erzielten Flüssigkeit erforderlich werden kann, aber nicht bei der mit blossem Zinkstaub bereiteten Anilinlösung, weil diese immer schon etwas freie Schwefelsäure enthält, mit welcher man die Reaction auch auf die Weise elegant hervorrufen kann, wenn man damit weisses Filtrirpapier durchfeuchtet, trocknet (was wegen der freien Schwefelsäure nie völlig geschieht) und einige Partikelchen von chlorsaurem Kali darauf wirft, die sich dann mit einer tief dunkelblauen, bald violett, roth und schliesslich grün werdenden Zone umgeben.

Je mehr Nitrobenzin vorhanden, desto rascher und intensiver treten jene Farben-Reactionen auf, z. B. bei einem Gehalt von 5 Procent schon auf den ersten Schlag sehr intensiv, und man kann dadurch noch viel weniger als 1 Procent ganz bestimmt nachweisen, wie solches in der Praxis wohl nie nöthig werden dürfte, denn wenn man einmal eine solche Verfälschung übt, so wird man auch mehr als 1 Procent zusetzen, und wollte man auch höchst geringe Mengen nachweisen, so würde solches dadurch zu erreichen seyn, dass man mehr von dem Bittermandelöl behandelt und schliesslich die Flüssigkeit zu den Farbenreactionen durch Verdunsten concentrirt. — Dragendorff (Jahresb. für 1864 S. 229) hatte diese Prüfung dagegen für weniger empfindlich erklärt, wie seine Prüfungsweise mit Natrium.

Flückiger weist ferner darauf hin, dass man auf diese Weise das Nitrobenzin überhaupt und namentlich auch bei gerichtlich chemischen Untersuchungen leicht und mit chemischer Evidenz zu

constatiren im Stande sey, wie solches auch schon Dugend (Wittstein's Vierteljahresschrift XIV, 180) gezeigt habe, nur findet er die Hervorbringung der Farbenreactionen mit einer Lösung von Chlorkalk und Kaliumeisencyanid nicht so zweckmässig.

Endlich bemerkt Flückiger, dass Bittermandelöl und Nitrobenzin im reinem isolirten Zustande zu unterscheiden keine Schwierigkeiten machten und dass solches schon durch das specifische Gewicht zu erreichen sey, indem Bittermandelöl 1,04 bis 1,044 und Nitrobenzin 1,8 bis 2,09 (in der Abhandlung steht wohl irrthümlich 1,209) specif. Gewicht besitze, und Wagner (Jahresb. für 1867 S. 348) selbst eine quantitative Bestimmung auf die Differenz im specif. Gewicht gegründet habe. Nun aber fügt Flückiger ganz richtig hinzu, dass man durch einen gleichzeitigen Zusatz von Alkohol das specif. Gewicht auf das normale des Bittermandelöls zurückgebracht haben könne und dass man dann also durch das specif. Gewicht allein das Nitrobenzin nicht sicher weder qualitativ noch annähernd quantitativ nachzuweisen im Stande sey. Die obige Prüfung auf Nitrobenzin muss demnach immer geschehen und würde ein Bittermandelöl, welches dadurch einen Gehalt an Nitrobenzin ausweist, doch das richtige specif. Gewicht = 1,04 – 1,044 haben, so würde es dadurch einen gleichzeitigen Gehalt an *Alkohol* bekunden, welcher, wenn er 5 bis 10 Proc. beträgt, nach Flückiger sich leicht verrathen würde, wenn man das zu prüfende Oel mit seinem gleichen Volum rauchender Salpetersäure vermischt, mit der sich das reine Oel ruhig, das weingeisthaltige Oel dagegen unter stürmischer Zersetzung des Alkohols vereinigt.

Oleum Caryophyllorum. Zur Verfälschung des *Nelkenöls* findet Flückiger (Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1870 S. 200) keine Flüssigkeit so geeignet, wie Carbolsäure, wenigstens fühlt er sich nicht im Stande, dieselbe durch den Geruch herauszukennen, wenn dem Nelkenöle selbst eine gleiche Gewichtsmenge von derselben zugesetzt worden wäre, und hat er daher ein Verfahren zu ermitteln gesucht, wie eine solche Verfälschung, wenn sie je versucht werden sollte, zu entdecken sey, und nach vielen vergeblichen Proben empfiehlt er die folgende, auf die grössere Löslichkeit der Carbolsäure in Wasser etc. begründete Prüfung:

Man schüttelt 2 bis 10 Grammen des verdächtigen Oels mit der 50 bis 100fachen Menge heissen Wassers anhaltend durch einander, entfernt nach dem Erkalten das ungelöste Oel, concentrirt das davon befreite Wasser noch etwas, wenn es auf grösste Schärfe abgesehen ist, durch langsames Verdunsten in gelinder Wärme, gibt dann zu einigen Cubic-Centimetern desselben einen Tropfen Ammoniakliquor und wirft auf die Oberfläche eine kleine Prise guten Chlorkalk. Enthält das Oel auch nur einige Procente Carbolsäure, so nimmt die Flüssigkeit nach öfterem Durchschütteln eine *grüne* und zuletzt eine tagelang anhaltende *blaue* Farbe an, was bei einem reinen Nelkenöl nicht der Fall ist. — Eine Lösung

der Carbolsäure in 100 Theilen Wasser färbt sich bekanntlich mit Eisenchlorid schön violett, ist Nelkenöl zugegen, so tritt die Färbung nicht oder nur zweiffelhaft ein.

Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 281) scheint die Ansicht zu haben, dass man die Leute nicht auf solche Verfälschungen aufmerksam machen müsse, indem er es für passender erklärt, solche unbekannte Sachen so lange für sich zu behalten, bis eine derartige neue Verfälschung wirklich geschehen sey, und wir wohl noch ein Säculum warten könnten, ehe ein Schwindler das Nelkenöl mit der giftigen Carbolsäure versetzen würde. Darüber kann verschieden discutirt werden, aber Ref. ist der Meinung, dass man auf solche Aehnlichkeiten doch aufmerksam machen solle, um bei Prüfungen an Zusätze erinnert zu werden, die in der Literatur nicht verzeichnet stehen.

Ueberhaupt hält Hager die Prüfung einfacher, wenn man das Oel mit dem 6- bis 10fachen Volum Benzin durchschüttelt, worin sich reines Nelkenöl sogleich klar auflöse, während sich bei Gegenwart von Carbolsäure eine trübe Lösung erzeuge, welche die aufgelöste Carbolsäure dann in der Ruhe absetze; da aber gleiche Volumen Nelkenöl, Carbolsäure und Benzin ein klares(!) Gemisch geben, so würde die Prüfung doch noch weiter verfolgt werden müssen. Nach Hager kann auch Glycerin angewandt werden, worin sich Carbolsäure leicht, aber Nelkenöl nicht auflöst. Die Scheidung geht aber so sehr schwer vor sich, dass man das Oel dazu wiederholt mit verdünntem Glycerin schütteln und selbst mal aufkochen muss. (Offenbar verdient die zugleich Carbolsäure constatirende Prüfung von Flückiger vorgezogen zu werden).

Oleum Rutae. Der Hauptbestandtheil im *Rautenöl* $= C^{22}H^{44}O^{2}$ ist von v. Gorup-Besanez & Grimm (Buchn. N. Repert. XIX, 385) künstlich hervorgebracht worden.

Bekanntlich (Jahresb. für 1860 S. 199) hat man diesen Körper für den Aldehyd des Enodyl-Alkohols erklärt und daher Enodylsäure-Aldehyd genannt, während ihn Hallwachs, Harbordt und Strecker, ungeachtet sich derselbe sowohl mit Ammoniak als auch mit zweifach-schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen lässt, als ein componirtes Keton $= \left.\begin{matrix}C^{20}H^{38}O^{2}\\C^{2}H^{6}\end{matrix}\right\}$ betrachten zu müssen glaubten, da er durch Oxydationsmittel, wenn er wirklich der genannte Aldehyd wäre, die entsprechende Enodylsäure $= C^{22}H^{42}O^{3}$ liefern müsste, aber dadurch die um $C^{2}H^{4}$ ärmere Caprinylsäure $= C^{20}H^{38}O^{3}$ erzeuge, in Folge dessen ihm der wissenschaftliche und obiger Formel entsprechende Name *Methyl-Caprinol* beigelegt wurde, für welche Ansicht aber noch kein endgültiger Beweis vorgebracht worden war.

Von der Meinung ausgehend, dass sich dieser Körper, wenn er wirklich Methyl-Caprinol wäre, bei der trocknen Destillation von caprinylsaurem und essigsaurem Kalk nach folgender Gleichung

$$\left.\frac{\dot{C}a + C^{20}H^{38}O^{3}}{\dot{C}a + C^{4}H^{6}O^{3}}\right\} = \left\{\frac{C^{22}H^{44}O^{2}}{2\dot{C}a\ddot{C}}\right. = \left\{\begin{matrix} C^{20}H^{38}O^{2} \\ C^{2}H^{6} \end{matrix}\right\}$$

erzeugen müsste, unterwarfen v. Gorup-Besanez & Grimm ein Gemisch jener beiden Salze zu gleichen Atomen der trocknen Destillation und sie erhielten dabei anfangs ein eigenthümlich riechendes und acetonartiges und darauf ein schon im Retortenhalse erstarrendes Liquidum. Bei einer fractionirten Rectification des gesammten Destillats ging zuerst bis zu +200° eine nicht weiter berücksichtigte Flüssigkeit über, darauf von +210 bis 245° eine Flüssigkeit, welche in der That hauptsächlich das projectirte Methyl-Caprinol war, und erst über +300° folgte das feste Caprinon.

Um nun das Methyl-Caprinol aus der zwischen +210° und 245° übergegangenen Flüssigkeit zu isoliren, wurde dieselbe mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak behandelt und dabei die krystallisirte Verbindung mit demselben in schönen perlmutterglänzenden weissen Blättchen erhalten, welche sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{N}H^{4}\ddot{S}^{2} + C^{22}H^{44}O^{2}$ zusammengesetzt erwiesen, und welche, wenn sie in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron versetzt wurden, das reine Methyl-Caprinol in Gestalt eines farblosen und das Licht stark brechenden Oels abschieden, welches 0,8295 specif. Gewicht bei +17°,5 hatte, und bei +223 und +224° vollständig und unverändert destillirte.

Zu einer Vergleichung dieses Kunsterzeugnisses mit dem fraglichen Hauptbestandtheil des natürlichen Rautenöls suchten v. Gorup-Besanez & Grimm aus käuflichem Oleum Rutae den letzteren durch eine fractionirte Rectification zu isoliren. Zwischen +160° und 200° liess dasselbe viel Terpenthinöl (womit also das käufliche Oleum Rutae stark verfälscht war) übergehen, worauf dann aber zwischen +200 und 245° ein Oel folgte, welches in derselben Weise, wie vorhin das bei +210 bis 245° künstlich erhaltene Fractionsproduct, behandelt ein Oel lieferte, welches 0,8281 specif. Gewicht bei +18°,7 hatte und zwischen 224 und 225°,5 vollständig destillirte, und welches mit saurem schwefligsauren Ammoniak auch eine der Formel $\dot{N}H^{4}\ddot{S}^{2} + C^{22}H^{44}O^{2}$ entsprechende krystallisirende Verbindung erzeugte.

Hierdurch ist es also nun wohl erwiesen, dass der Hauptbestandtheil des Rautenöls kein Aldehyd, sondern ein Keton, nämlich das Methylcaprinol ist, und dass man dasselbe leicht künstlich und billiger wie aus Rautenöl darstellen kann. — Mögen Chemiker diesen Körper nun auch fortan noch *künstliches Rautenöl* nennen, so ist er doch noch kein *officinelles* Oleum Rutae, indem dieses noch andere Körper enthält, welche in dem citirten Jahresberichte S. 200 erwähnt worden sind und die wir nicht daraus weglassen dürfen.

Mit dem Wegfallen eines vermeintlichen Enodylsäure-Aldehyds erlöscht nun aber auch die Existenz eines Enodyl-Alkohols und der entsprechenden Enodylsäure.

Oleum Sinapis. Ueber die Prüfung des *Senföls* hat Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 106) seine früheren (Jahresb. für 1864 S. 232 und für 1869 S. 382) und neueren Erfahrungen resumirt. Durch die sogenannte

Wasserprobe erkennt man darin eine Verfälschung mit *Benzin*, *Petroleum* und anderen ähnlichen specifisch leichten und flüchtigen Körpern, indem sie das Senföl, welches bekanntlich ein wenig specifisch schwerer ist wie Wasser, specifisch leichter machen. Zur Ausführung dieser Probe bringt man 1 Tropfen des zu prüfenden Senföls auf die Oberfläche von reinem kalten Wasser: ist das Oel rein und richtig, so sinkt derselbe sogleich darin unter und man erblickt ihn dann unverändert auf dem Boden unter dem Wasser, während Senföl mit den genannten Verfälschungen sich auf der Oberfläche des Wassers schwimmend erhält oder, bei ganz geringfügigen Beimischungen, nach dem Durchrütteln in Gestalt von kleineren Tröpfchen in dem Wasser schwebend bleibt.

Diese Wasserprobe führt auch zur Entdeckung von *Alkohol* in dem Senföl, wenn man nämlich eine Proberöhre zu $^1/_3$ mit reinem kalten Wasser füllt, nun 2 bis 3 Tropfen des verdächtigen Senföls dazu bringt, die man dann nach dem Untersinken durch sanftes Rütteln zu mehreren kleineren zu zertheilen sucht. Lässt man nun diese Tröpfchen unter dem Wasser hin und her rollen, so bleiben sie von reinem Senföl völlig klar, werden aber bei einem Gehalt von 2 Proc. Alkohol nach einigen Augenblicken, und bei einem Gehalt von 5 Procent Alkohol sofort opalisirend. — Durch die sogenannte

Schwefelsäureprobe erkennt man *Weingeist*, *Schwefelkohlenstoff* und andere *flüchtige Oele* im Senföl. Man führt dieselbe so aus, dass man in eine Proberöhre 5 Tropfen des darauf zu prüfenden Senföls und darauf 50 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure = $H\ddot{S}$ fallen lässt und beide durch einander schüttelt: ist das Oel rein, so entsteht ohne auffallende Selbsterwärmung eine klare, wie das Oel selbst oder nur wenig intensiver gelb gefärbte Mischung, während fremde Oele ein mehr oder weniger dunkel gefärbtes Product veranlassen und dabei auch wohl eine Selbsterwärmung und Dampfbildung hervorrufen. Etwa vorhandeuer *Schwefelkohlenstoff* bleibt dabei ungelöst, so dass beim Durchschütteln in Folge der Vertheilung desselben ein trübes Gemisch erhalten wird. Etwa vorhandener Alkohol bewirkt mit der Schwefelsäure eine Erhitzung, *Benzin* und Petroleum werden, wie der Schwefelkohlenstoff von der Schwefelsäure nicht aufgenommen. — Durch die sogenannte

Natriumprobe, wie sie im Jahresberichte f. 1863 S. 170 nach Dragendorff mitgetheilt worden ist, kann man wohl *Alkohol* im Senföl auf die Spur kommen, aber die Gegenwart desselben nicht feststellen, so dass zum Beweise die beiden vorhergehenden Proben erst den Ausschlag geben müssen.

Andere Proben auf Alkohol, wie z. B. im Jahresb. für 1864 S. 227 mit Gerbsäure, und für 1867 S. 340 mit Fuchsin sind von

Hager nicht wieder berührt worden, so wie er auch einer Verfälschung des Senföls mit Chloroform (Jahresb. für 1864 S. 228) dieses Mal nicht erwähnt.

Zufolge einer späteren Mittheilung (am angef. O. S. 305) hat er ein käufliches Senföl mit Copaivabalsamöl verfälscht angetroffen. Bei der S. 445 angeführten Behandlung von 20 Tropfen des verdächtigen Senföls mit der 3fachen Volummenge concentrirter Schwefelsäure fand eine beträchtliche Erhitzung und starkes Aufschäumen mit Entwickelung stinkender und stechender Gase statt, und das Reactionsproduct war dann braunschwarz, in Folge dessen das Oel sich nicht probehaltig erwies. Um nun das Verfälschungsobject darin zu erkennen, liess Hager von dem Senföl etwa 25 Tropfen auf ein Glasschälchen mit flachem Boden freiwillig verdunsten, wobei am dritten Tage schon der Geruch nach Senföl total verschwunden war, der ölige Rückstand dagegen nun ganz wie Copaivabalsam roch, sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark erhitzte und dabei auch die vorhin erwähnte Gasentwickelung wahrnehmen liess, wenn diese Vermischung nicht im zu kleinen Maassstabe gemacht wurde.

Strecker (Ann. der Ch. und Pharm. CLIV, 59) hatte die Beobachtung gemacht, dass sich das Senföl in der Art, wie von Bittermandelöl und anderen Aldehyden bekannt ist, mit zweifach-schwefligsauren Alkalien chemisch verbindet, und ist diese Beobachtung dann von Böhler genauer practisch und mit Erfolg untersucht worden. Die Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron konnte nicht krystallisirt erhalten werden, wohl aber die mit zweifach-schwefligsaurem Kali. Die Vereinigung damit erfolgte jedoch schwierig und war ein zweistündiges Kochen einer concentrirten Lösung des zweifach-schwefligsauren Kali's mit dem Senföl erforderlich, ehe dasselbe von der Lösung aufgenommen und dadurch verschwunden erschien. Nach einem gewissen weiteren Verdunsten schied die Flüssigkeit beim Erkalten etc. gelblich gefärbte und glänzende Krystallblätter ab, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren farblos und perlmutterglänzend wurden.

Diese Krystallblätter wurden bei der Analyse aus 1 Atom Senföl und 1 Atom zweifach-schwefligsaurem Kali zusammengesetzt gefunden, so dass sie also der Formel $C^6H^{10}S + \text{Є}yS + \dot{K}\ddot{S}^2$ entsprechen.

Die Verbindung ist leicht zersetzbar. Böhler hat darin auch das $\dot{K}$ durch Silberoxyd und Bleioxyd ausgewechselt und dadurch entsprechende Verbindungen erhalten, welche farblos und krystallinisch waren, sich aber sehr leicht zersetzten und schwarz wurden.

Durch Destillation mit Kalihydrat hat Böhler aus der Kaliverbindung auch

Allylamin $= C^6H^{14}N$ und durch Behandeln mit Schwefelsäure *Knoblauchöl* $= C^6H^{10}S$ erhalten. — Das Speciellere über alles gehört noch nicht der Pharmacie an.

Oleum Valerianae. Die S. 453 dieses Berichts im Allgemeinen ausführlich erörterte Prüfungsweise der ätherischen Oele auf

ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure und damit auf ihre Echtheit und Reinheit unter Hinzuziehung von Schwefelkohlenstoff führt Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1870 S. 263) bei dem *Baldrianöl* auf folgende Weise aus:

Er löst einen einzigen Tropfen in 10 bis 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff auf und schüttelt die Lösung mit 1 Tropfen Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht: ist das Oel echt, so färbt sich der Säuretropfen *roth* und nach 1/4 Stunde die Oellösung grünlich (das frische echte Oel ist bekanntlich schon schmutzig grün, später braun werdend. Ref.). Aber darauf setzt Flückiger noch einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu, und dann geht beim Schütteln die Farbe der Oellösung in *roth*, *violett* und darauf in *blau* über. Schöner und intensiver wird diese blaue Färbung erzielt, wenn man 1 Tropfen Baldrianöl in 15 Tropfen Schwefelkohlenstoff auflöst, die Lösung mit 1 Tropfen conc. Schwefelsäure kräftig durchschüttelt und darauf noch einmal mit 1 Tropfen Salpetersäure gut durchschüttelt; die Färbung ist dann so tief dunkelblau, dass man sie noch mit 1/20 Tropfen Baldrianöl unzweifelhaft erkennen kann. Zu dieser Reaction kann man anstatt des Schwefelkohlenstoffs auch Chloroform und Benzin (welches Cailletet S. 384 bei den fetten Oelen benutzt), aber weniger gut Aether anwenden. Nach dem Durchschütteln mit Schwefelsäure leistet syrupdicke Phosphorsäure dieselben Dienste wie die Salpetersäure. Dagegen kann man die blaue Färbung weder mit Phosphorsäure noch mit Salpetersäure allein hervorrufen, wiewohl das Baldrianöl die blaue oder eine violette Färbung annimmt, wenn man wasserfreie Phosphorsäure darin auflöst. Uebermangansäure, Chromsäure und Chlorsäure bringen diese Farbenreaction nicht hervor.

Von den Bestandtheilen des Baldrianöls (Jahresb. für 1869 S. 173) ist es, wie Flückiger gefunden hat, nicht die Valeriansäure, welche jene Farbenreaction begründet (sie dürfte auch wohl nicht von dem Borneen, sondern von dem Valeriansäure-Aldehyd darin abhängen, wenn nicht sonst noch ein vierter Bestandtheil darin vorkommt. Ref.).

Flückiger hat diese Prüfung mit selbstbereiteten und aus sicheren Quellen bezogenen Proben von Valerianöl angestellt und wünscht, dass man sie auch anderswo wiederholen möge, indem das Alter des Oels vielleicht die Farbenreaction beeinträchtigen könne. Er bemerkt ferner sehr richtig, dass die Reaction uns nur darüber zu belehren vermöge, dass wir wirklich Baldrianöl vor uns hätten, und dass wir dabei nur dann einen Schluss auf Verfälschungen ziehen könnten, wenn die Farbenreaction nicht in der normalen Reinheit und Intensität auftrete.

Bei einer Reihe von anderen dieser Probe unterworfenen ätherischen Oelen hat Flückiger die violette und blaue Färbung nicht hervorbringen können, nur mit 2 Ausnahmen, nämlich bei dem des

a. *Gurjunbalsams* (Jahresb. für 1857 S. 62), indem das Oel daraus bei dieser Prüfung mit Schwefelsäure und Salpetersäure dieselben Färbungen, wie Baldrianöl, hervorbringt, und zwar selbst

noch beständiger. Inzwischen kommt dieses Oel gar nicht in den Handel und besitzt dasselbe auch einen zwischen +256 und 260° liegenden Siedepunkt.

In Folge dieses Oels zeigt auch der Balsam direct selbst dieselben Farbenreactionen mit Schwefel- und Salpetersäure, wodurch wir eine neue Reaction kennen gelernt haben, um ihn vom

Copaivabalsam zu unterscheiden, denn als Flückiger diesen Balsam in Schwefelkohlenstoff löste und die Lösung nach obigem Verfahren mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelte, färbte sich dieselbe nur schwach röthlich, wenn dazu der sogenannte *Para-Copaivabalsam* (Jahresb. für 1868 S. 161) verwandt wurde, während der sogenannte *Maracaibo-Copaivabalsam* (das.) eine *grünliche* und eine andere Balsamsorte unbekannten Ursprungs eine *braune* bis *schwärzliche* Färbung hervorbrachte, und folgt daraus, dass wir mittelst der eigentlich für die ätherischen und fetten Oele aufgestellten Prüfung mit Schwefelsäure und Salpetersäure unter Beihülfe von Schwefelkohlenstoff auch ein Mittel bekommen haben, die verschiedenen Sorten von Copaivabalsam von einander zu unterscheiden. — Das zweite abweichende Beispiel bietet anscheinend das

b. *Oleum Cubebarum* dar, von dem Flückiger jedoch nur ein zwar echtes, aber altes Oel anzuwenden Gelegenheit hatte. Derselbe sagt zwar, dass es sich merkwürdigerweise dem Copaivaöl ähnlich verhalte, aber als Resultat der genannten Prüfung gibt er an, dass es durch die Säuren keine violette, sondern, besonders nach einiger Zeit, eine mehr reine *blaue* Färbung hervorrufe, so dass es scheinen will, dass hier ebenfalls Baldrianöl und nicht Copaivaöl zu verstehen sey.

b. Olea empyreumatica. Brenzliche Oele.

Benzinum. In den Jahresberichten für 1864 S. 231 und für 1866 S. 342 ist nach den Angaben von Hager und Dragendorff mitgetheilt worden, wie ein zu medicinischen Zwecken und zur Scheidung organischer Basen bei medicolegalen Untersuchungen allein nur anwendbares *Benzin* aus Steinkohlentheer bereitet werden und mit welchen Eigenschaften es ausgestattet seyn muss, um seine richtige Herkunft dadurch nachweisen und um es von vielen anderen ähnlichen Fabrikaten unterscheiden zu können. Die wesentlichsten Attribute eines richtigen Benzins sind nach denselben: Völlige Farblosigkeit und Flüchtigkeit; milder und einem Gemisch von Chloroform und flüchtigem Bittermandelöl ähnlicher Geruch; Erstarren bei einigen Graden unter 0°; Siedepunkt zwischen +80 und 81°; spec. Gewicht = 0,89 bis 0,895; völlige Indifferenz gegen concentrirte reine Schwefelsäure; Verwandlungsfähigkeit in Nitrobenzin (Jahresb. für 1854 S. 181) durch rauchende Salpetersäure, und die Fähigkeit, Asphalt leicht und reichlich aufzulösen.

Die neue schwedische Pharmacopoe hat das Benzin aufgenommen und davon nur verlangt, dass es farblos, völlig flüchtig und

nicht unangenehm riechend sey, dass es 0,85 bis 0,89 specif. Gewicht und einen Siedepunkt von +80 bis 85° besitze und dass es nicht mit anderen ähnlichen Fabrikproducten verwechselt werde. Für das Innehalten dieser letzten Forderung genügt, wie Brandberg (Upsala Läkareförenings Förhandlingar V, 547) ganz richtig bemerkt, jene Angabe über specif. Gewicht und Siedepunkt noch nicht und um so weniger, als sie in zu weite Grenzen gestellt worden sind, so dass sie genauer festgestellt zu werden verdienen. Seiner Ansicht nach muss dann auch wenigstens noch die Fähigkeit hinzugefügt werden, mit rauchender Salpetersäure das Nitrobenzid zu bilden und Asphalt aufzulösen.

Die Nitrobenzidbildung (Jahresb. für 1852 S. 183) führt man zu dieser Prüfung am besten auf die Weise aus, dass man etwas von dem fraglichen Benzin in einer Proberöhre allmälig mit der gleichen Volummenge rauchender Salpetersäure versetzt, wobei sich das Nitrobenzid sofort und unter Entwickelung von Wärme erzeugt.

Und was die Löslichkeit von Asphalt darin anbetrifft, so findet Brandberg darin eine Schwierigkeit, den Asphalt dazu stets richtig beschaffen zu erhalten, in Folge dessen er Versuche mit gewöhnlichem Pech oder Pix Pini (worunter wohl das Pix solida atra aus Theer von Holz der Pinus-Arten zu verstehen ist) anstellte und darin ein den Asphalt selbst noch übertreffendes Prüfungsmittel erkannte. Dieses Pech löst sich im echten Benzin augenblicklich zu einer theerähnlichen Flüssigkeit auf, während ein falsches unzulässiges Benzin sich nach mehreren Stunden damit nur färbt, und sich die Prüfung damit also in wenig Minuten ausführen lässt.

Als Brandberg dann auf diese Weise mehrere Proben von Benzin des Handels prüfte, zeigten sie sich so häufig unrichtig und unbrauchbar, dass es schwierig erscheint, immer ein untadelhaftes Benzin zu beziehen.

Oleum Lithanthracis. In dem *Steinkohlentheer* haben Gräbe und Caro (Journ. für pract. Chemie N. F. II, 183) eine neue sauerstofffreie Base entdeckt und

Acridin genannt wegen ihrer scharfen und beissenden Wirkung auf die Haut. Sie bemerkten dieselbe bei der Reinigung des rohen Anthracens (Jahresb. für 1869 S. 386) und es scheint, wie wenn demselben auch noch andere analoge Basen anhängen, welche demnach sämmtlich noch reichlicher in dem Steinkohlentheer zu finden seyn dürften. Aus dem Anthracen wurde sie dadurh erhalten, dass sie denselben mit verdünnter Schwefelsäure auskochten und die abfiltrirte Lösung mit chromsaurem Kali versetzten, wodurch sich chromsaures Acridin niederschlug, welches dann durch Umkrystallisiren mit siedendem Wasser in schönen orangegelben Säulen oder Nadeln anschoss, und woraus Ammoniakliquor nun das Acridin abschied, welches darauf durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren mit siedendem Wasser leicht rein erhalten werden konnte.

Das Acridin ist nach der Formel $C^{42}H^{18}N$ zusammengesetzt, bildet farblose Blätter oder breite Nadeln, verflüchtigt sich mit

Wasserdämpfen, schmilzt bei +107°, sublimirt dann langsam zu Blättchen und destillirt bei +360° unverändert über. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, auch schwer in heissem Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether. Die Lösung desselben, so wie auch die seiner Salze bewirken, selbst sehr verdünnt, auf der Haut ein heftiges Brennen, und der Staub von dem Acridin greift insbesondere die Schleimhäute so an, dass nach dem Einathmen einer höchst geringen Menge davon ein sehr starker Reiz zum Husten und Niesen erfolgt.

Die Salze des Acridins sind sämmtlich gelb oder orangegelb, meist in Wasser löslich und zeigen eine grosse Neigung zum Krystallisiren. Das *salzsaure Acridin* $= C^{24}H^{18}N + HCl$ und das *schwefelsaure Acridin* $= C^{24}H^{18}N + \dot{H}\ddot{S}$ krystallisiren z. B. in grossen orangegelben Säulen.

Graebe (am angef. O. S. 186) hat ferner das im Steinkohlentheer schon länger bekannte

Pyren $= C^{32}H^{20}$ genauer und mit sehr interessanten Resultaten studirt, worauf ich hier aber nur hinweisen kann — Ebenso auch auf das schon länger bekannte

Chrysen $= C^{36}H^{24}$, welches von Liebermann (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 152) aus dem Steinkohlentheer isolirt und ausführlicher chemisch studirt worden ist.

Oleum animale foetidum. In einer fünften Mittheilung der Resultate seiner seit schon vielen Jahren fortgesetzten und sehr erfolgreichen Studien des brenzlichen Oels von Thierstoffen, heut zu Tage meist der Knochen (daher *Knochenöl* genannt), behandelt Anderson (Transact. of the Roy. Soc. of Edinb. XXV, 205) nicht die indifferenten Brenzöle desselben, wie wir nach seiner letzten Ankündigung (Jahresb. für 1858 S. 199) zu erwarten Veranlassung hatten, sondern im Wesentlichen nur eine isomerische oder polymerische Modification von dem flüssigen *Pyridin* $= C^{10}H^{10}N$ (Jahresb. für 1851 S. 147), welche er in der Ansicht, dass sie ein doppelt so grosses Atomgewicht $= C^{20}H^{20}N^{2}$ besitze,

Dipyridin nennt, und welche er in ganz gleicher Weise, wie das Parapicolin aus Picolin, neben anderen Producten durch Natrium aus dem Pyridin erhalten hat. Dieses Dipyridin bildet farblose, bei +100° sublimirbare, nadelförmige Krystalle, und, wie interessant die Erzeugung und die Beschaffenheit desselben in chemischer Beziehung auch ist, so dürfte der Pharmaceut doch wohl nicht in die Lage kommen, diesen Körper für den Arzneigebrauch darzustellen oder richtig beschaffen einzukaufen, und habe ich daher hiermit nur den Gegenstand dieser fünften Abhandlung anzeigen wollen.

7. Resinae. Harze.

Resina Jalapae. In dem *Jalapenharz* hat Blacher (Zeitschr. des Oesterr. Apothekervereins VIII, 569) häufig einen Zusatz von

Guajacharz gefunden und zwar durch die schöne apfelgrüne Färbung, welche hervorgerufen wird, wenn man etwa 7 Gran davon mit 2 Gran Kupferoxyd zusammenreibt, das Gemisch mit 20 Tropfen Alkohol durchfeuchtet und darauf mit 15 Tropfen Ammoniakliquor $1/2$ Minute lang reibt.

Einfacher und sicherer ist es aber wohl, das Jalapenharz in Alkohol zu lösen und der Lösung ein wenig Eisenchlorid zuzusetzen, welches eine schön blaue Färbung mit dem Guajacharz hervorruft, oder das Jalapenharz in Kalilauge zu lösen und die Lösung nach 10 Minuten langem Maceriren mit Schwefelsäure zu versetzen, welche dann das Jalapenharz nicht mehr fällt, dagegen vorhandenes Guajacharz, welches, so abgeschieden, jene blaue Färbung mit Eisenchlorid noch reiner zeigt, wie wenn noch Jalapenharz daneben ist.

D. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

I. Decocta. Decocte.

Decoctum Chinae clarificatum. Unter diesem Namen hat Ferrein (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XIX, 354) die früher häufig, aber gegenwärtig nur noch selten einmal gebräuchlichen und daher aus neueren Pharmacopoeen weggelassenen Arzneiformen von der China fusca:

Infusum Chinae cum Aqua Calcis und
Infusum Chinae cum Magnesia usta

auf die Bestandtheile untersucht, welche dieselben von der Chinarinde enthalten.

Für die erstere Form wurde bekanntlich die braune Chinarinde mit Kalkwasser und für die letztere mit Wasser und Magnesia infundirend ausgezogen und die Auszüge filtrirt. Für die letztere Form verlangten einige Vorschriften auch zunächst eine Abkochung mit Wasser zu bereiten und diese nun erst mit der Magnesia usta zu digeriren und dann zu filtriren.

Ferrein hat nun diese Arzneiform dargestellt, dann genauer untersucht und gefunden, dass sie, ob man China fusca oder China regia dazu verwendet, weder das Chinin noch Cinchonin enthalten, wie solches auch wohl vorauszusehen war, aber dagegen fand er darin *Chinovin* und *Chinasäure* an Kalk oder an Magnesia gebunden.

Der bittere Geschmack und die Wirkungen dieser beiden Arzneiformen, welche Aerzte wahrscheinlich nur aus dem Grunde darstellen liessen, um *klare* Auszüge zu haben, rühren daher nicht von Chinabasen, sondern von dem Chinovin her, welcher Körper die Eigenschaft der Chinabasen gut vertreten kann, worüber im Jahresb. für 1864 S. 75 ein Weiteres zu erfahren ist.

2. Emplastra. Pflaster.

Emplastrum vesicatorium nach Delpech & Guichard (N. Jahrbuch der Pharmac. XXXIII, 223) wird mit *cantharidinsaurem Kali* (Jahresb. für 1867 S. 305) auf folgende Weise bereitet:

Man löst 20 Centigrammen cantharidinsaures Kali in 10 Grammen Alkohol und 2 Grammen Gelatine in 10 Grammen Wasser, vermischt beide Lösungen, setzt der Mischung etwas Glycerin zu und trägt dieselbe mittelst eines Pinsels auf Gutta-Percha-Papier dergestalt auf, dass sie genau eine Fläche von 20 Quadratcentimeter bedeckt und jeder derselben mithin 1 Centigramm cantharidinsaures Kali enthält, und lässt trocken werden. Vor dem Auflegen wird die Oberfläche mit Wasser befeuchtet.

Vésicatoires d'Albespeyres. Ueber dieses, man kann wohl sagen, bereits weltbekannte und allgemein bevorzugte Blasenpflaster äussert Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 17) sich dahin, dass es seine Verbreitung und Bevorzugung mit vollem Rechte geniesse, und dass es noch von keiner Vorschrift erreicht worden sey, dass die Nachbildung desselben aber doch mal gelingen werde und müsse, wie solches mit dem Rigollot'schen Senfpapier (Jahresb. für 1868 S. 393) der Fall gewesen wäre. Da nun dieses Pflaster von Albespeyres allen Anforderungen entspricht, die man an ein Blasenpflaster überhaupt zu stellen berechtigt seyn dürfte, so regt Hager nicht bloss zur Nachahmung desselben an, sondern er beschreibt dasselbe auch ganz genau, um es mechanisch von gleicher Beschaffenheit herzustellen, und gibt eine Vorschrift zu einer Pflastermasse zum Aufstreichen, von der er zwar noch keine völlige Identität mit der des Albespeyres'schen Pflasters beansprucht, die aber doch im hohen Grade übereinstimmt.

Wie auch wohl schon allgemein bekannt, so sind für das Pflaster 100 Centimeter lange und 20 Centimeter breite Streifen von einer dünnen, sehr elastischen und dunkelgrünen Wachsleinwand gewählt und die Pflastermasse auf die Rückseite 1 bis 1,2 Millimeter dick, völlig gleichförmig und eben aufgestrichen (so meisterhaft, dass immer einige Uebung solches erst erreichen lässt). Die äussere dunkelgrüne und etwas matt glänzende Oberfläche der genannten Streifen ist durch 0,4 Millimeter starke Linien in der Art quadrirt, dass jedes Quadrat 25 Quadrat-Centimeter gross ist, um nach den Linien von dem grösseren Stück abgeschnitten werden zu können.

Die Pflastermasse hat eine grünlich schwarze Farbe, und auf ihrer richtigen Herstellung ruht ein Hauptererforderniss. Die Consistenz derselben ist so beschaffen, dass sie, wenn man den fertigen Sparadrap spiralig über einander rollt, nicht an den grünen Wachs-Ueberzug anklebt, dass sie aber an warme Hautstellen, wenn man sie sanft daran drückt, so anhaftet, wie man solches von dem Pflaster nur wünschen kann. Allemal 20 Quadrat-Centimeter wägen 2 Grammen und die Pflastermasse auf demselben circa 1,25 Grammen.

In der Pflastermasse des Originalpflasters hat Hager Schiffspech, Wachs, Harz, fettes Oel und 39 Procent feines Cantharidenpulver gefunden, und soll sie nach ihm sehr übereinstimmend erhalten werden, wenn man einerseits 3 Theile pulverisirtes *Colophonium* mit 2 Theilen *Ricinusöl* zusammenschmilzt, dann in der Wasserbadwärme 2 Theile *venetianischen Terpenthin* und 3 Theile *Pix navalis* darunter mischt, anderseits 7 Theile gelbes *Wachs* und 9 Theile fein pulverisirte *Canthariden* in gelinder Wärme vereinigt, und endlich beide Massen zu einem gleichförmigen Pflaster verarbeitet.

Das Pech ist in den meisten fetten Oelen gleichwie auch in Wachs nur theilweise löslich und bildet daher in der flüssigen Schmelze einen weichen Klumpen, der gar nicht zur Vertheilung gebracht werden kann, während es mit dem Ricinusöl und Harz in der Wärme sehr gut vereinigt werden kann.

Die nach Hager's Vorschrift erzielte Pflastermasse soll sich sehr leicht und schön ausstreichen lassen, und er überlässt es nun Anderen, in der Praxis noch Verbesserungen dabei zu ermitteln.

Toile vesicante, eine ebenfalls sehr bekannt gewordene Specialität von Leperdriel, scheint Hager (am angef. O. S. 18) ein ähnliches Sparadrap zu seyn, wie das vorhergehende von Albespeyres, unter seinen Notizen findet er jedoch eine Vorschrift für die Pflastermasse dazu, nach welcher diese aus 2 Theilen Olivenöl, 2 Theilen venetianischem Terpenthin, 10 Theilen Colophonium, 10 Theilen Pix navalis, 15 Theilen gelbem Wachs, 1 Theil Perubalsam und 20 Theilen Cantharidenpulver herzustellen seyn würde (vergl. auch Hegg im Jahresb. für 1867 S. 375).

Emplastrum cantharidum adhaesivum extensum von F. Hübner in Magdeburg ist eine gelungene Nachahmung des Albespeyres'schen Pflasters, welche der genannte Apotheker schon seit Jahren verfertigt und massenhaft in den Handel bringt. Derselbe hat dazu jedoch fleischfarbige Wachsleinwand gewählt und die Eintheilung auf der Wachsseite nach Quadratzollen angegeben. Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 39) hat dieses erst nachträglich erfahren und nimmt daher nun seine im Vorhergehenden ausgesprochene Meinung, dass die Nachahmung des Albespeyres'schen Pflasters noch nicht versucht worden sey, wieder zurück. — Die Vorschrift dazu hat Hübner übrigens nicht mitgetheilt.

Hülsen (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 41) macht ferner darauf aufmerksam, dass Krombach schon im Jahre 1856 eine Vorschrift zu einem Cantharidenpflaster mitgetheilt habe, welche von Bedall (Wittstein's Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie IX, 159) vier Jahre nachher für die Original-Vorschrift zu dem Albespeyres'schen Blasenpflaster erklärt worden sey. Ich habe die Vorschrift dazu von Krombach im Jahresberichte für 1856 S. 167 mitgetheilt, und weise hier mit dem Bemerken darauf hin, dass Krombach zu der Pflastermasse ähnliche Materialien wie Hager, aber Leinöl und gewöhnlichen Terpenthin, anstatt Ricinusöl und venetianischen Terpenthin, und alle Materialien auch

nach etwas anderen relativen Gewichtsverhältnissen vorschreibt, und einen Zusatz von Perubalsam machen lässt, wahrscheinlich zur Verhinderung des Schimmelns (Jahresb. für 1866 S. 353) und zur gleichzeitigen Parfümirung. Hülsen hat das danach bereitete Cantharidenpflaster mit allen wünschenswerthen Eigenschaften ausgestattet befunden.

Hager schliesst daran noch eine andere, aus Süddeutschland ihm zugegangene Vorschrift zu dem Albespeyres'schen Blasenpflaster:

R. Cerae flavae
Picis nigrae *ana* 240 Grammen
Colophonii 432 „
Terebinthinae comm. 40 „
Olei Lini 160 „
Cantharid. pulver. 384 „
Balsami peruviani 24 „
M. E. Empl.

und ist er der Ansicht, dass das Albespeyres'sche Pflaster, wie dasselbe gegenwärtig in den Handel gesetzt werde, keinen Perubalsam zn enthalten scheine, weil er sich bei einer Analyse des Pflasters durch den Geruch nicht zu erkennen gegeben habe.

In Betreff dieses Zusatzes von Perubalsam bemerkt Hülsen (am angef. O. S. 42) noch, dass er zur Verhinderung des Verschimmelns (zugleich auch wohl des Geruchs wegen) gemacht werde, und dass nach seinen Erfahrungen 1 Theil des Balsams auf 16 Theile des Pflasters dasselbe selbst im Keller gegen Verschimmeln völlig schütze. — Eine so grosse Menge von Perubalsam dürfte aber doch wohl nicht erforderlich seyn, und hat auch Krombach auf 51,67 Theile seines Pflasters nur 1 Theil Perubalsam gefordert.

Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 155) hat sich noch weiter zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass die Nachahmung des Albespeyres'schen Blasenpflaster mehrseitiger und mit Erfolg in die Hand genommen worden ist, als er geglaubt hatte, indem ihm darüber von mehreren Seiten her Mittheilungen gemacht und Proben von nachgebildeten Pflastern zugesandt worden sind, namentlich zeichnete sich darunter ein besonders elegant gearbeitetes Pflaster aus der Papier-Fabrik von Helfenberg bei Dresden so aus, dass es selbst das französische Präparat übertrifft, und jedenfalls dieses verdrängen wird, weil es billiger ist, indem davon 1 Meter nur zu 26 Sgr berechnet wird, und weil es als ein eleganter Handverkaufsartikel auftritt, der ohne Weiteres applicirt werden kann. — Ein Apotheker macht mit seinem „*Blasenklebpflaster*" genannten Präparat gute Geschäfte etc. Unter dem Namen

Toile emplastique à base de Cantharidine endlich gibt Lissonde (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. XI, 233) die folgende Vorschrift zu einem Cantharidin-Sparadrap:

Man sammelt die Weichtheile (Abdomen) von den spanischen Fliegen, verwandelt sie in ein gröbliches Pulver, lässt von diesem 50 Grammen in einem geeigneten Deplacirungsgefässe mit der gleichen

Volummenge Chloroform 12 Stunden lang maceriren, dann den Auszug durch den Hahn abfliessen, deplacirt den Rückstand mit einer neuen Portion von Chloroform, vermischt die Auszüge, destillirt das Chloroform davon ab, behandelt das zurückbleibende dickliche Extract mit Schwefelkohlenstoff, filtrirt das Unlösliche ab, und lässt das Filtrat verdunsten, wobei ein nicht ganz, aber für die Bereitung des Pflasters hinreichend reines Cantharidin zurückbleibt, dessen Menge etwa 4,6 Grammen betragen und zur Bereitung des Pflasters aufbewahrt wird, indem man dazu 45 Theile weisses Wachs mit 28 Theilen Olivenöl zusammen schmilzt und dann damit 24 Theile Terpenthin, 1 Theil Campher und 2 Theile von obigem Cantharidin l. a. vereinigt, um schliesslich die erzielte gleichförmige Pflastermasse noch halbflüssig mittelst eines Pinsels auf Leinwand gleichmässig aufzutragen.

Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 355) glaubt, dass das erwähnte Helfenberger Pflaster ein nach dieser Vorschrift bereitetes Pflaster wohl nicht aufkommen lassen werde.

Verbandpflaster von Lister. Aus einer Mittheilung von Schering (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 387) erfahren wir, dass die im gegenwärtigen Kriege allgemein angewandte Verbindung der Wunden mit Charpie, welche in eine Mischung von Carbolsäure und fettem Oel eingetaucht worden ist, von Lister in Edinburg herrührt, und dass man jetzt auch nach dessen Angaben ein *Verbandpflaster* in Anwendung bringt, welches andauernd Carbolsäure aushaucht und daher die Erneuerung des Verbandes weniger häufig erforderlich macht, wodurch es, wie leicht zu ermässigen, grosse Vorzüge gewährt. Zu diesen Pflastern gehören nun 1) ein eigenthümlich präparirter Seidenstoff, der gerade vor der Application in eine Lösung von 1 bis 2 Theilen Carbolsäure in 99 bis 98 Theilen Wasser eingetaucht, und dann sogleich auf die Wunde gelegt wird, und 2) als eigentliches Pflaster eine mit 10 Proc. Carbolsäure versetzte Harzmischung, welche auf Leinwand ausgestrichen über den Seidenstoff gelegt wird, und welche weder klebt noch reizt, die aber fortwährend durch Körperwärme allmälig seine Carbolsäure ausdunstet, von der der zwischenliegende Seidenstoff immer nur geringe Mengen mit der Wunde in Berührung kommen lässt, so dass sie nicht ätzend wirken kann.

Eine Vorschrift zu der Harzmischung mit der Carbolsäure ist von Schering nicht angegeben worden.

3. Emulsiones. Emulsionen.

Für die Bereitung von *Emulsionen* hat Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 118) auf dem Lager der Firma Warmbrunn, Quilitz et C. in Berlin eine Vorrichtung gesehen und wie folgt beschrieben:

Dieselbe hat eine der gewöhnlichen Kaffemühle ziemlich ähnliche Einrichtung. Auf einem Schiebekästchen steht fest ein hölzener, unten mit dem Schiebekästchen communicirender Cylinder. An letzterer Stelle ist ein Deckel aufgesetzt, durch dessen Mitte eine mit Kurbel versehene Welle geht, welche unten eine Vertiefung für den Dorn auf einem Querholze hat. Die Welle umgibt in einem Abstande, der Weite des vorhin erwähnten Holzcylinders entsprechend, ein Cylinder von Reibeblech (das Blech ist mit gezahnten Durchschlaglöchern versehen, wie ein gewöhnliches Reibeisen unserer Küchen). Die Zähne der Löcher sind nach aussen (nach der Cylinderwand) gerichtet. In die Seitenwand des Holzcylinders ist eine vierseitige Rinne eingesetzt, welche innerhalb des Holzcylinders bis zu dem Reibblech reicht. In diese Rinne schüttet man die Mandeln. Durch ein viereckiges Stück Holz, welches mit seinem Umfange die Rinne vollständig ausfüllt, drückt man die Mandeln gegen den Reibcylinder, welcher beim Drehen der mit ihm fest zusammenhängenden Welle die Mandeln zerreisst. Die Mandeln fallen als ein sehr grobes Pulver in das Schiebkästchen. Dass man, um daraus eine Emulsion zu machen, einen Mörser zu Hülfe nehmen muss, ist erklärlich, denn ein grobes Mandelpulver gibt keine Emulsion. Die Maschine ist bis auf das Reibeisen nur Drechslerarbeit, so wie auch die Kurbel von Holz verfertigt ist. Mit einer Holzklammer und Schraube wird die Maschine an einer Tischplatte festgemacht.

Hager bemerkt, dass eine solche Vorrichtung schon lange von Pariser Conditoren in Gebrauch gewesen sey, und dass sie sich nur für grosse Apothekergeschäfte eigne, wo viele Mandel-Emulsionen zu bereiten vorkämen, aber auch für kleinere Geschäfte, wo man das Lärm machende Stossen der Mandeln vermeiden wolle.

4. Extracta. Extracte.

Prüfung auf Kupfer. Im Jahresber. für 1863 S. 178 habe ich eine Prüfung der *Extracte* auf Kupfer von Hager angegeben, welche Derselbe (Pharmaceut. Centralhalle XI, 249) wegen umständlicher Ausführung jetzt selbst beseitigt und durch eine neue anscheinend in allen Beziehungen vortreffliche ersetzt. Ich habe dieselbe, da sie auch auf viele andere Gegenstände angewandt werden kann, bereits S. 244 dieses Berichts mitgetheilt und dabei auch schon den nöthigen Bezug auf ihre Anwendung für Extracte genommen.

Extracta narcotica sicca. Bekanntlich sollen diese Extracte aus den gewöhnlichen durch Bearbeitung mit Süssholzpulver hergestellt werden, und hat man vielseitig dieses Pulver dazu als sehr unzweckmässig befunden, weil sie damit nur zu Pulver und Pillen, nicht aber auch gut zu flüssigen Mixturen geeignet sind, und daher (Jahresb. für 1867 S. 378) theils Zucker und theils Dextrin an Stelle des Süssholzpulvers empfohlen. Auf Grund eines Gutach-

tens von der technischen Commission für pharmaceutische Angelegenheiten hat nun der Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten in Berlin mittelst Rescripts vom 14. November 1870 die Verwendung von *Dextrinum purum pulveratum* in der Art genehmigt und festgestellt, dass diese Extracte ganz so wie früher bereitet werden, und dass man nur das gepulverte reine Dextrin an beiden Stellen der Operation genau in derselben Menge anwendet, wie bisher das Süssholzpulver.

Extractum Aloës aquosum. Die Ausbeute an diesem Extract aus verschiedenen Aloesorten ist von Schwabe (Archiv der Pharmacie CXCII, 241) bestimmt und mit der von Trommsdorff & Winckler angegebenen verglichen worden. Das Resultat ergibt sich aus folgender Uebersicht, worin die Zahlen die erhaltenen Extractmengen auf Procente berechnet ausweisen:

	Schwabe.	Trommsd.	Winckler.
Aloe socotorina	31,25—12,5	75,00	50,0
„ hepatica	48,0	81,25	60,0
„ capensis	16,67		

Die letztere Aloe capensis hatte Schwabe anstatt Aloe hepatica, welche von ihm bestellt worden war, erhalten.

Aus diesen practischen Ergebnissen folgert Schwabe ganz richtig, dass verschiedene Sorten und selbst einerlei Sorte von Aloe nach verschiedenen Zufuhren sehr ungleiche Mengen von einem in Wasser löslichen Extract lieferten. Wer von den neueren Forschungen über die Bereitung und der davon abhängigen Beschaffenheit der Aloearten (Jahresb. für 1864 S. 21) Kenntniss genommen hat, wird derartige Resultate ganz natürlich finden.

Extractum Cubebarum. Bekanntlich bildet sich in dem mit Aether bereiteten *Cubebenextract* allmälig ein Absatz, dessen Zusammensetzung von Schmidt im Anschlusse an seine Analyse der Cubeben (S. 51 dieses Berichts) ebenfalls untersucht und anders, wie Bernatzik angegeben hat, befunden worden ist. Er besteht nämlich dem grössten Theile nach aus krystallinischem und von dem verdickten Cubebenöl, dem indifferenten Harz, sehr geringen Mengen von dem fetten Oel und der Cubebensäure eingehüllten Cubebin, in Folge dessen die medicinischen Wirkungen eigentlich nur von dem indifferenten Harz abhängen. In dem Absatz fand er nämlich 20 Proc. indifferentes Harz und daneben nur 0,9 Procent Cubebensäure.

Auf seine Erfahrungen über die Bestandtheile der Cubeben gründet Schmidt schliesslich die folgende einfache Bereitungsweise eines Extracts, welches die möglicherweise wirksamen Bestandtheile der Cubeben in einer haltbaren, medicinisch leicht verwendbaren und concentrirten Form enthalten:

Zunächst befreit man die Cubeben durch Destillation mit Wasser von dem lästigen ätherischen Oel, lässt die wässrige Abkochung davon ablaufen, um sie zu entfernen, trocknet die so an Oel und

an in Wasser löslichen Bestandtheilen erschöpfte Cubebenmasse und bereitet aus derselben mit Weingeist l. a. ein harziges Alkoholextract.

Extractum Opii aquosum. Aus bestem smyrnaer Opium hat Schwabe (Archiv der Pharmacie CXCII, 241) einmal 37,5, ein anderes Mal 45 und ausnahmsweise nur einmal etwas über 54 Procent (d. h. so viel wie Mohr als Ausbeute aufstellt) Opiumextract erhalten, und er folgert daraus, dass man davon wohl in den wenigsten Fällen 50 Procent erhalten werde, so dass die Taxe von 1870 jedenfalls einen zu geringen Taxpreis für dieses Extract aufgenommen habe, indem sie 0,1 Grammen Opiumpulver zu 4 und 0,1 Gramm Opiumextract zu 8 Pfennige berechnen lasse, daher nicht einmal die Arbeitskosten für das Extract berücksichtige. Schwabe glaubt daher, dass die Taxe 1 Sgr. für 0,1 Gramm Opiumextract ansetzen müsse (natürlich muss ein solches Verhältniss zwischen Pulver und Extract mit dem Fallen und Steigen des Opiumpreises im Handel gleichmässig fallen und steigen).

Extractum Ratanhiae americanum. Ueber das in dem amerikanischen Ratanhia-Extract von Ruge entdeckte Ratanhin sind S. 237 dieses Berichts die Resultate einer neuen chemischen Erforschung von Gintl bereits mitgetheilt worden.

Extractum seminis Physostigmatis venenosi. Bie Bereitung eines *Ordealbohnen-Fxtracts* ist von Enz (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 14) versucht worden, und theilt Derselbe seine dabei gemachten Erfahrungen mit.

Zunächst macht er darauf aufmerksam, dass den käuflichen Calabarbohnen auch verdorbene, mit caffeebraunen Kernen versehene beigemengt vorkämen, und dass man diese jedenfalls sorgfältig absondern müsse.

Für die Bereitung des Extracts wurden dann 62,5 Grammen der gesunden Bohnen mit der Schale gröblich zerstossen, mit so vielem 87gewichtsprocentigem Weingeist übergossen, dass derselbe nach völliger Durchtränkung noch 2 Finger hoch über dem Pulver stand, der Kolben verschlossen, 10 Tage lang unter öfterem Durchschütteln (bei welcher Temperatur?) digerirt, die ganze Masse nun in einen Verdrängungsapparat gebracht und nach dem Abtropfen noch so viel Weingeist deplacirend durchgehen gelassen, bis derselbe sich nicht mehr färbte.

Beim Verdunsten des schön roth gefärbten Auszuges in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade erschien bei einem gewissen Punkte ein regenbogenartiger halb rother und halb meergrüner Ring an dem Rande der Flüssigkeit, der allmälig in Grün überging, und zuletzt wurden 1,25 Grammen (2 Procent von den Bohnen) trocknes Extract erhalten.

Dieses Extract war fettglänzend, dunkel und dem neutralen essigsauren Kupferoxyd ähnlich kupfergrün, löste sich völlig und mit grüner Farbe in Alkohol, dagegen in Wasser zu einer trüben und

schmutzig grünen Flüssigkeit auf. Die klar filtrirte Lösung in Wasser wurde durch Kaliumjodid, Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Goldchlorid, Gerbsäure und Alkalien gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löste das Extract mit grünlicher Farbe, welche sich durch Kalibichromat in Blutroth verwandelte und dann allmälig verschwand.

In Folge der von Hesse und Teich (Jahresb. f. 1867 S. 164) beobachteten leichten Zersetzung des wirksamen Bestandtheils darin (Physostigmin oder Eserin) empfiehlt Enz dieses Extract, gleichwie alle übrigen giftigen Extracte, sehr sorgfältig von der Luft und dem Lichte abgeschlossen aufzubewahren, und zwar nach der Appert'schen Methode.

Um zu erfahren, ob der Weingeist alles Wirksame aus den Ordealbohnen ausziehe, liess Enz den mit Alkohol erschöpften Rückstand von denselben einige Tage lang mit kaltem Wasser maceriren: das dann abgepresste und filtrirte Wasser reagirte sauer, war gelb gefärbt, schied beim Erhitzen etwas Eiweiss aus und die davon abfiltrirte Flüssigkeit zeigte noch deutliche Trübungen und selbst Fällungen mit den Reagentien auf organische Basen. Daraus zieht Enz den Schluss, dass 87procentiger Alkohol nicht alles Wirksame aus den Ordealbohnen extrahiren könne. — Zu einem anderen günstigeren Resultat würde Enz aber wahrscheinlich gekommen seyn, wenn er das Extract nach der von Hager (Jahresb. f. 1864 S. 237) angegebenen, ohnstreitig zweckmässigeren Methode mit einem Zusatz von Essig bereitet hätte. —

Succus Liquiritiae. Eine mit der Marke *Cassano* versehene Sorte von *Lakriz* der Firma „Duprat aîné & Comp. à Avignon" ist von R. Hennig (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 50) mit Resultaten untersucht worden, dass er alle Apotheker mit Recht vor dem Ankauf dieser Sorte warnt. Kaltes Wasser löste davon 25 Procent auf und liess einen Rückstand von 75 Proc. zurück. Die von dem Wasser aufgelösten Theile bestanden aus 20 Procent Zucker, 20 Proc. Gummi Senegal und 5 Proc. Extractivstoff, Caramel etc. = 25 Proc. Die in Wasser unlöslichen Körper bestanden aus 30 Proc. Kartoffelstärke, 20 Proc. Süssholzpulver, 5 Proc. Kienruss und ausserdem Sand und verkohlte Holztheilchen.

Dieses Fabrikat soll sogar auf der Pariser Weltausstellung mit einer Preismedaille ausgestattet worden seyen!

Extractum Carnis. Eine Probe von dem *Fleischextract* aus einer neuen Fabrik von Buschenthal in Montevideo (Uruguay), für dessen Vertrieb E. Meinert in Leipzig als Generalagent engagirt worden, ist von Reichardt (Archiv der Pharmacie CXCII, 55) untersucht worden. Dieses Extract hatte eine dicke Consistenz, roch und schmeckte ganz so wie das Liebig'sche von Fray Bentos, und zeigte sich zum Gebrauch in Wirthschaften demselben völlig gleich. Bei der Analyse fand er darin nach Procenten:

In 83proc. Alkohol Lösliches .	80,76
Wasserverlust bist zu +110° .	16,00
Fett	0,20
Sticktoffgehalt . . . 9,56 bis	9,99
Asche	21,36

Dieses Resultat entspricht den Forderungen Liebig's (Jahresb. für 1866 S. 354) vollkommen, zumal die im „Jahresber. für 1867 S. 387 und für 1869 S. 401" mitgetheilten Resultate ausweisen, dass auch in dem Extract von Fray Bentos noch viel grössere Differenzen in dem Gehalt an jenen Substanzen vorkommen. Liebig verlangt zwar, dass das Extract nicht allein von Leim, sondern auch von *Fett* frei seyn soll, allein die Analysen verschiedener Proben des Extracts von Fray Bentos (Jahresb. für 1867 S. 390) haben auch darin einen Gehalt von 0,03 bis 1,5 Proc. ergeben. Eiweiss konnte dagegen in dem Buschenthal'schen Extract nicht erkannt werden.

Als Reichardt dann den Gehalt an Kali, Natron und Phosphorsäure in dem Extract von Fray Bentos und von Montevideo vergleichend bestimmte, fand er darin nach Procenten:

	Montevideo.	Fray Bentos.
Kali	9,0	5,51
Natron . . .	2,3	0,77
Phosphorsäure .	6,1	

während Vogel in dem Liebig'schen Extract nur 2,76 Procent Phosphorsäure fand (alle 3 Körper nicht auf die Asche, sondern auf das Extract berechnet).

Bouillontafelmasse. An diese Untersuchung des Fleischextracts reiht Reichardt (am angef. O. S. 51) die Resultate, welche er bei Versuchen mit einer Bouillontafelmasse aus Russland erhielt. Zur Bereitung soll sowohl Fleisch von gewöhnlichem Schlachtvieh als auch von Wildbrät, welches in wenig bevölkerten Gegenden Russlands beliebig zu Gebote steht, verwandt werden. In Warschau wird 1 Pfund davon mit nur 1 Thaler bezahlt, und soll dieses Präparat auch häufig mit Leim verfälscht werden.

Diese Masse kommt in grossen, abgerundeten, festen, dunkelbraunen, völlig geruchlosen und haltbaren Kuchen vor, welche mit heissem Wasser und etwas Gewürz sogleich eine vortrefflich schmeckende Bouillon liefern und darin schon das amerikanische Fleischextract weit übertreffen. Reichardt fand darin nach Procenten:

Wasser, bis zu +110° ausgetrieben	15,13
Fett	0,22
Stickstoff	10,57
In Alkohol Lösliches	38,09
Asche	4,75

Ein Haupt-Unterschied findet mithin schon darin statt, dass Alkohol ungleich viel weniger von dieser Bouillontafelmasse auflöst wie aus dem Fleischextract. Ein anderer Unterschied besteht darin, dass die erstere sehr viel Chlornatrium und schwefelsaures Natron enthält, während in dem Fleischextract der Gehalt an Kali

den an Natron bei Weitem übertrifft. Auch enthält die Bouillontafelmasse fast nur halb so viel Phosphorsäure wie das Fleischextract.

Extractum Lactis. Von dem sogenannten *Milchextract* oder der *Condensirten* Milch hat Kofler (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharm. XIX, 207) fünf verschiedene Proben, nämlich:

1) Von der Anglo-Swiss-Condensed-Milk-Comp. zu *Cham* im Canton Zug (wird in 4eckigen luftdicht verlötheten Blechdosen zu 1 Zollpfund versendet).

2) Aus der Fabrik zu *Sassin* in Ungarn (wird in viereckigen Gläsern versendet).

3) Von der Deutsch-schweizerischen Milchextract-Gesellschaft zu *Vivis* in der Schweiz und zu *Kempten* in Baiern (wird in Gläsern versandt).

4) Von derselben Gesellschaft in zugelötheten Blechdosen versandt. Und

5) Ein mit aller Sorgfalt selbst zubereitetes Präparat dieser Art, untersucht und gefunden in:

	1	2	3	4	5
Butterfett	12,26	12,625	12,030	13,65	12,830
Käse- und Eiweissstoff	28,10	24,240	25,960	24,90	29,600
Wasser	22,18	18,824	22,421	18,81	20,770
Mineralbestandtheile .	2,18	2,482	2,673	2,473	2,865

Die Zahlen betreffen Procente. Der Gehalt an *Rohrzucker* schwankte zwischen 25 bis 30 und der an Milchzucker zwischen 14 bis 18 Procent. Der Gehalt an Proteinstoffen ist hier viel grösser erhalten, wie ihn Werner (Jahresb. für 1869 S. 400) fand, während der der übrigen Bestandtheile nahe damit übereinstimmt.

Die nahe Uebereinstimmung des selbst aus starker Milch bereiteten Präparats weist aus, dass alle die Fabrik-Producte sehr zuverlässig bereitet werden, auch waren dieselben sehr schön und gaben mit der 4- bis 5fachen Menge Wassers sehr rasch eine Milch, welche sowohl im Ansehen als auch im Geschmack einer reinen gekochten Milch völlig entsprach, nur dass sie durch den Zusatz von Rohrzucker einen entsprechend süsseren Geschmack hatte.

Die hier untersuchten Präparate waren übrigens auf die Ausstellung landwirthschaftlicher Producte zu Schwarzach gebracht worden. Das Zollpfund davon aus Cham kostet 50 Kreuzer S. D., und aus Sassin 60 Kreuzer Oest. W.

Prof. Trommer in Eldena (aus Dingl. Polytechn. Journal in Hager's Pharm. Centralhalle XI, 484—487) hat die angeblich zweckmässigste Bereitungsweise der condensirten Milch ganz speciell beschrieben.

Extracta fluida. In der Bereitung der sogenannten *Fluid-Extracts* der Amerikaner (Jahresb. für 1865 S. 192) glaubt Campbell (Americ. Journ. of Pharmacy 3 Ser. XVII, 385 und XVIII, 17) einige wichtige Verbesserungen ermittelt zu haben und empfehlen zu sollen.

Zunächst ist er der, gewiss nicht unrichtigen, Ansicht, dass man die Bereitung aller dahin gehörigen Glieder nicht über einen Leist schlagen dürfe, sondern je nach den Bestandtheilen der Vegetabilien die Extractionsflüssigkeit dafür zweckmässig verändern müsse, und demnach wären nach seinen Erfahrungen 3 Reihen von dieser Extractart zu unterscheiden, nämlich

a. *Alcoholic Fluid Extracts*, zu deren Bereitung eine Mischung von 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Glycerin als Extractionsmittel angewandt werden soll und zwar geeignet für Radix Aconiti, Folia Buchu, Radix Calami, Fructus Capsici, Cardamomum minus, Cortex Cascarillae, Cinnamomum ceylanicum, Cubebae, Baccae Juniperi, Lupulinum, Nuces Moschatae, Summitates Sabinae, Cortex Sassafras, Radix Valerianae und Radix Zingiberis.

b. *Hydro-Alcoholic Fluid Extracts*, zu deren Bereitung eine Mischung von 2 Theilen Alkohol, 1 Theil Wasser und 1 Theil Glycerin zum Extrahiren der folgenden Vegetabilien angewandt werden soll: Herba Absinthii, Herba Aconiti, Flores Chamomillae, Folia Belladonnae, Herba Nepetae Catariae, Catechu, Folia Chimaphilae, Stipites Chiraytae, Radix Cimicifugae, China regia, Collinsonia canadensis, Radix Columbo, Radix Colchici, Herba Conii maculati, Erigeron canadensis, Eupatorium perfoliatum, Gallae, Gelseminum sempervirens, Radix Gentianae, Geranium, Radix Hellebori viridis, Strobili Lupuli, Radix Hydrastis canadensis, Folia Hyoscyami, Radix Ipecacuanhae, Radix Iridis florentinae, Kino, Radix Ratanhiae, Lactucarium, Herba Lobeliae inflatae, Herba Marrubii, Radix Pareirae bravae, Lignum Quassiae, Cortex Quercus albae, Radix Rhei, Rubus villosus, Radix Sarsaparillae, Radix Senegae, Folia Sennae, Radix Serpentariae, Radix Spigeliae, Radix Stillingiae, Taraxacum und Folia Uvae Ursi.

c. *Fluid Extracts*, für deren Bereitung nur ein Gemisch von Glycerin und Wasser zu gleichen Theilen angewandt werden soll bei Cortex Pruni virginianae, Radix Liquiritiae und Semen Coffeae.

Durch den Zusatz von Glycerin, welcher von Perron (Jahresber. für 1868 S. 401) bei den Extracten überhaupt schon als zweckmässig erklärt worden ist, will Campbell mehrere wichtige Vortheile erreichen, nämlich 1) eine vollkommnere Ausziehung der wesentlichen Bestandtheile aus den Vegetabilien; 2) ein ohne Nachtheil mögliches Aufgelösterhalten gewisser Bestandtheile des Extracts, welche sich sonst theilweise darin ausscheiden, namentlich beim Verdünnen mit Wasser, worin das Glycerin den Zucker weit übertrifft. In wie weit das Glycerin das Verderben der Extracte verhindern oder verzögern kann, will Campbell genau beobachten.

Dann ist Campbell der Ansicht, dass, wenn man nach der bisherigen Vorschrift die Vegetabilien bis zur Erschöpfung mit verdünntem Alkohol deplacirend behandelt, und dann den Auszug auf die Gewichtsmenge verdunstet, die man von dem Vegetabil anwandte, mit den natürlichen Bestandtheilen derselben mehr oder weniger Veränderungen vorgehen, und nach seinen Erfahrungen kann dieses Verdunsten durch ein vorheriges Maceriren der Vegetabilien mit

einem kleinen Theil des Extractionsmittels ganz und bis zu dem Grade vermieden werden, dass dasselbe nur etwa 1 Proc. weniger auszieht, wie nach der früheren Methode.

In Betreff der verschiedenen Ansichten, ob die Vegetabilien für dieses Extrahiren ganz fein oder nur gröblich gepulvert werden müssen, findet Campbell ein gröbliches Pulvern und Zerquetschen als völlig ausreichend, und auf alle diese seine Erfahrungen gründet er nun die folgende allgemeine Bereitungsweise dieser Extracte, z. B. aus 16 Unzen der Vegetabilien, wozu dem Obigen zufolge auch nur 16 Unzen von einer der 3 Extractions-Mischungen erforderlich sind:

Man verreibt die 16 Unzen der gröblich gepulverten oder zerquetschten Substanz im Mörser zunächst mit 4 Unzen der Extractionsmischung bis zur völligen Durchfeuchtung, bringt die Masse in ein Verdrängungsgefäss, dessen untere Röhre mit einem Schwamm verstopft its, den man vorher mit der Extractionsmischung getränkt hat, überdeckt sie darin mit einem einpassenden Stück Papier, giesst auf dieses die übrigen 12 Unzen der Extractionsmischung, schliesst den Apparat, sobald die letztere in dem Schwamme angekommen, und stellt ihn 4 Tage lang ruhig. Darauf lässt man nach der Oefnung des Apparats das in der Substanz gebildete Extractum liquidum abtropfen und deplacirt den in jenen zurückbleibenden Rest davon, gerade bis es 16 Unzen beträgt. Zu diesem Deplaciren verwendet man allein nur das entsprechende Haupt-Auszugsmittel der 3 Extractionsmischungen ohne Glycerin, für die erste und zweite Art der Extracte mithin bloss verdünnten Alkohol und für die dritte nur Wasser.

Man erhält hierbei folglich direct und ohne Verdunstung eben so viel Extractum liquidum, wie Substanz angewandt wurde, worin gerade die eigenthümliche Bedeutung der „Fluid extracts" liegt.

Extracta Sulfido carbonico parata können wir eine neue, anscheinend sehr beachtenswerthe Art von Extracten zum medicinischen Gebrauch nennen, welche Lefort (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. XI, 102) ermittelt und characterisirt hat. Zu den Versuchen darüber wurde Lefort durch die seit 1856 im grossartigen Maasstabe technisch verwerthete Nachweisung von Millon (Jahresb. für 1857 S. 6) geführt, wie man die wohlrichenden Bestandtheile aus Blüthen, woraus dieselbe bekanntlich nicht durch Destillation mit Wasser gewonnen werden können, wie z. B. Jasmin, Heliotrop etc., mit Schwefelkohlenstoff extrahiren und nach dem Abdunsten dieses Auszugsmittel zu Parfümerien ungleich erfolgreicher verwenden kann, als wenn man sie, wie früher, von einem fetten Oel daraus aufnehmen lässt. Lefort glaubte daher erwarten zu dürfen, dass der Schwefelkohlenstoff auch aus verschiedenen, namentlich narkotischen Arzneigewächsen vorzugsweise das Wirksame derselben ausziehen und dann beim Abdestilliren etc. in Gestallt eines höchst kräftigen Extracts zurücklassen werde, und in Folge der dann ausgeführten Versuche mit den Blättern von Digitalis, Belladonna,

Bilsen, Stechapfel, Aconit und Schierling scheint er sich darin nicht geirrt zu haben.

Für die Darstellung dieser Extracte ist es zunächst wichtig, den käuflichen Schwefelkohlenstoff dazu auf die Weise zu reinigen, dass man ihn mehrere Male mit Wasser schüttelnd auswäscht und darauf mit 1 Procent Mandelöl vermischt aus einem Wasserbade rectificirt, worauf er sehr angenehm aromatisch (?) riechen soll. Dann müssen die Vegetabilien sorgfältig getrocknet, pulverisirt und die Pulver nochmals bei +50 bis 60° nachgetrocknet werden, weil Lefort fand, dass Feuchtigkeit in den Pulvern dem Aufnehmen der wirksamen Bestandtheile von Schwefelkohlenstoff sehr hinderlich ist.

Die Behandlung dieser entwässerten Pulver mit dem gereinigten Schwefelkohlenstoff ist dann eben so einfach wie darauf das Abdestilliren desselben von den Auszügen:

Man übergiesst die Pulver in einer verschliessbaren Flasche mit der 3fachen Menge Schwefelkohlenstoff, lässt verschlossen und unter öfterem Durchschütteln 1 bis 2 Tage lang maceriren, giesst den dann in der Ruhe geklärten Schwefelkohlenstoff ab und wiederholt dieselbe Behandlung mit neuem Schwefelkohlenstoff noch 3 oder 4 Mal. Alle 4 oder 5 Auszüge werden vermischt, durch ein möglichst kleines Filtrum filtrirt (indem man den Trichter zur Verhinderung des Verflüchtigens von Schwefelkohlenstoff mit einer Glasplatte bedeckt), der Schwefelkohlenstoff zu neuer Anwendung aus einem Wasserbade bis zu +50 bis 55° davon abdestillirt und der Rest desselben in einer Schale auf dem Wasserbade davon abdunsten gelassen, bis das rückständige Extract nicht mehr danach riecht, sondern den reinen Geruch der angewandten Pflanzensubstanz darbietet. Auch aus dem extrahirten Pulver kann man noch Schwefelkohlenstoff zu neuer Anwendung abdestilliren.

Lefort bekam auf diese Weise aus dem Pulver der Blätter der Digitalis 2,89, der Belladonna 3,06, des Bilsens 3,24, des Stechapfels 2,96, des Aconits 3,21 und des Schierlings 3,18, durchschnittlich also nahe 3 Proc. von diesen neuen Extracten, und berechnet, dass sie für die frischen Blätter demnach durchschnittlich 0,75 Proc. betragen würden, wobei er also veraussetzt, dass die Blätter beim Trocknen im Durchschnitt 75 Proc. Wasser verlieren (vergl. jedoch „Jahresb. für 1855 S. 2“).

Nach den von Lefort mit diesen Extracten ausgeführten Prüfungen enthalten dieselben keine in Wasser lösliche sogenannte Extractivstoffe, sondern man kann sie als Lösungen von den Salzen der organischen Basen, welche die Vegetabilien einschliessen (bei der Digitalis des freien Digitalins?), von Chlorophyll und von den, den Vegetabilien eigenthümlichen Riechstoffen in einer nicht verseifbaren (?) fetten Materie betrachten, sämmtlich unverändert, wie sie die Vegetabilien natürlich gebildet enthalten. In Folge des Chlorophylls besitzen sie eine ausserordentlich weitreichende grünfärbende Kraft ihrer Lösungsmittel, und im Uebrigen zeigen sie folgende Eigenschaften:

Sie haben eine butterartige Consistenz und eine tief grüne oder gelblich grüne Farbe, machen auf Papier Fettflecke, riechen intensiv virös, besonders wenn man sie dünn ausbreitet, schmecken anhaltend und ekelhaft bitter und schmelzen etwa bei +30°. Heisses Wasser löst nur die organischen Salze daraus auf, wogegen sie sich völlig und leicht in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, fetten und flüchtigen Oelen, besonders aber leicht in Schwefelkohlenstoff auflösen. Kalilauge und Natronlauge lösen nur die organischen Salze (nicht auch das Chlorophyll und die Riechstoffe?) daraus auf und lassen das unverseifbare Fett zurück, während Ammoniakliquor sie theilweise (wie?) auflöste. Durch bekannte Reagentien auf organische Basen und durch einige physiologische Versuche hat Lefort wenigstens in dem Belladonnaextract und dem Aconitextract den Gehalt an Atropin und Aconitin unzweifelhaft nachgewiesen, und glaubt er überhaupt annehmen zu dürfen, dass seine neuen Extracte die angeführten Körper aus den angewandten Vegetabilien vollständig oder doch nahezu völlig ausgezogen umfassten.

Aus Kamillen bekam Lefort in gleicher Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt, 5 Procent eines halb flüssigen, schmutzig grünen und den eigenthümlichen Geruch der Kamillen im hohen Grade besitzenden Extracts.

Sollten diese Extracte nun auch zu inneren Arzneien ungeeignet befunden werden, so begründen sie doch sicherlich eine zeitgemässe wissenschaftlichere Bereitung der sogenannten gekochten Oele, wie bisher, und scheint sie Lefort auch nur dafür bestimmt zu haben, wie ich weiter unten im Artikel „Olea cocta“ weiter verfolgen werde.

5. Gelatinae medicatae in lamellis.

Werner-Ertel in Ludwigsburg (N. Jahrbuch der Pharmacie XXXIII, 146) hat einige Proben dieser im vorigen Jahresberichte S. 402—417 ausführlich vorgeführten neuen Arzneiform von Westerdahl in Upsala bezogen und berichtet darüber, dass sie ungeachtet ihres langen Weges bei feuchter Witterung in einem Briefe doch gut erhalten angekommen seyen (wahrscheinlich ist daher der Zusatz von Glycerin — S. 416 des citirten Berichts — etwas vermindert gewesen.

Die *Gelatina Morphii acetici* fühlte sich wie dünnes Kartenpapier, die *Gelatina extracti Hyoscyami* dagegen wie Handschuhleder und die *Gelatina foliorum Digitalis* entsprechend rauher an. Ein schönes Ansehen hatte die *Gelatina Camphorae*, welche durchsichtig war, sich wie Wachstaffet anfühlte, leicht in Speichel löste, aber nur wenig nach Campher schmeckte, in Folge dessen Werner-Ertel, gleichwie auch Almén selbst schon ausgesprochen hat, diese Arzneiform für flüchtige Arzneikörper nicht sehr geeignet hält.

Die *Gelatina sinapinata* auf Leinwand war sehr solide und dürfte der Charta sinapinata von Rigollot (Jahresb. für 1868 S. 393) wohl vorzuziehen seyn.

Für die Selbstbereitung dieser neuen Arzneiformen hat Werner-Ertel eine 400theilige Platte machen lassen und bei ihrer Anwendung gefunden, dass nur das Trocknen schwierig und langsam geschieht.

Werner-Ertel scheint auch eine solche Gelatina Chlorali hydrati darzustellen versucht zu haben, aber wohl ohne günstigen Erfolg, indem er zum Schluss seiner Angaben hinzufügt, dass er in der Absicht, das Chloralhydrat zu fixiren, zur Cacaomasse gegriffen und damit recht hübsche 50procentige

Pastilli Chlorali hydrati auf die Weise erzielt hätte, als er gleiche Gewichtsmengen von der Cacaomasse und Chloralhydrat in gelinder Wärme zusammengestossen und dann der Form eingedrückt habe. Nach dem Erkalten konnten die Quadrate mit einem Messer leicht von einander getrennt werden, von denen 36 Stück 1 Unze wogen und welche mit Zimmetpulver bestreut sich gut halten sollen.

6. Linimenta. Linimente.

Linimentum styracinum contra Scabiem. Eine zu Einreibungen sich gut eignende Mischung von flüssigem Storax wird nach Hager (Pharmaceut. Centralhalle XI, 122) erhalten, wenn man davon 30 Theile mit 10 Theilen höchst rectificirtem Weingeist und 5 Theilen Ricinusöl in einem Glase unter gelindem Erwärmen bis zur völligen Vereinigung durch einander schüttelt.

Zur Tödtung der Krätzmilben sollen gewöhnlich 2 Einreibungen innerhalb 24—30 Stunden hinreichen.

7. Lotiones. Waschungen.

Lotio Glycerini nennt Moore (Americ. Journ. of Pharmacy. Ser. 3. XVIII, 69) ein Waschmittel, welches gegen Rauhheit und Aufspringen der Haut im Gesicht und an den Händen beim Eintritt von kaltem Wetter vorzügliche Hülfe leistet und welches auf folgende Weise bereitet werden soll:

Man verreibt einerseits 0,3 Gramm pulverisirter Cochenille mit allmälig zugefügten 45 Grammen siedendem Wasser und setzt dann 75 Grammen Alkohol hinzu; anderseits emulsirt man 2 Grammen Gummi arabicum und 8 Tropfen Rosenöl mit 240 Grammen kaltem Wasser, vermischt beide Flüssigkeiten und das Product wiederum mit 90 Grammen Glycerin und 40 Grammen Quittenschleim.

Dieses Waschmittel soll auch nach dem Abrasiren des Barts angenehme Dienste leisten.

8. Olea cocta. Gekochte Oele.

Für die *gekochten Oele* hat Lefort (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. XI, 107) eine offenbar rationelle und höchst zweckmässige Bereitungsweise ermittelt und angegeben, indem sie einfach darin besteht, dass man die nach seiner, S. 478 mitgetheilten Vorschrift bereiteten Schwefelkohlenstoff-Extracte in Olivenöl auflöst, was leicht erfolgt, wenn man sie zunächst mit wenig von dem Oel in gelinder Wärme bis zur Lösung behandelt und dieser dann das übrige Oel zufügt. Die dazu nöthige Menge von Olivenöl äquilibrirt Lefort einerseit nach den relativen Mengen von frischem Kraut und Olivenöl, welche nach gewöhnlichen Vorschriften mit einander behandelt werden sollen, und anderseits nach den Quantitäten der Extracte, welche die trocknen Kräuter mit Schwefelkohlenstoff liefern und wie sie S. 479 angegeben worden sind, nämlich 1 Theil dieser *Extracte* auf 200 Theile *Olivenöl*.

Diese Bereitungsweise bietet viele wichtige Vortheile dar, namentlich 1) dass man die Extracte unverändert aufbewahren und daraus jeder Zeit beliebige Mengen der Oele ex tempore bereiten kann, was sonst nach gewöhnlichen Vorschriften bekanntlich nur einmal im Jahre mit frischen Kräutern zu der Zeit, wo sie den nöthigen Enwickelungsgrad erreicht haben, geschehen kann; 2) dass sie nur dieselben Bestandtheile, wie die aus frischen Vegetabilien mit Olivenöl hergestellten, constant in gleicher Menge und ganz *unverändert* enthalten, was bei der Bereitung mit frischen Kräutern nicht so der Fall ist, denn jeder aufmerksame Practiker wird bemerkt haben, dass das Olivenöl erst dann aus den damit stark erhitzten Kräutern die erwähnten Bestandtheile der Schwefelkohlenstoffextracte aufnimmt, wenn sie darin durch die Hitze das Vegetationswasser verloren haben, in Folge dessen L'hermite (Jahresb. für 1854 S. 202) selbst die Bereitung mit vorher getrockneten Kräutern empfahl, und dass durch die anhaltende Erhitzung gewisse Veränderungen sowohl mit dem Oel als auch mit den Bestandtheilen der Vegetabilien mehr oder weniger vorgehen, wodurch die Präparate eine reizende Wirkung (durch erzeugtes Acrolein?) bekommen, sehr leicht ranzig werden und häufig genug nicht die schöne grüne Farbe darbieten, welche davon verlangt wird, in Folge dessen man sie auch in unerlaubter Weise färbt und Mittel und Wege aufgesucht hat (Jahresb. für 1845 S. 192; für 1849 S. 181; füs 1853 S. 148; für 1857 S. 184 und für 1862 S. 204), um ihnen die grüne Farbe in einer den gesetzlichen Vorschriften nicht entsprechenden Weise zu ertheilen, und 3) dass die, wegen der pyrophorischen Beschaffenheit des ausgepressten Krautrückstandes leicht mögliche Gefahr einer Brandstiftung (Jahresb. für 1847 S. 212 und für 1848 S. 168) von selbst wegfällt. — Die nach Lefort bereiteten

Olea cocta simplicia besitzen dagegen alle Attribute (Farbe, Geruch, Wirkung etc.) in einem Grade, welchen man davon nur wünschen und fordern kann.

Olea cocta composita sind bei uns kaum bekannt, und Lefort führt auch als allein dahin gehörig und wohl in Frankreich nur noch gebräuchlich den

Balsamum tranquillans s. *tranquillum* unter dem Namen „Baume tranquille" auf, um zu zeigen, dass man auch dieses Präparat ganz nach denselben Principien herstellen kann, wie die einfachen gekochten Oele.

9. Pastae. Pasten.

Pasta escharotica s. *caustica Canquoini.* Den vielen Veränderungen in der Vorschrift zu dieser Pasta (Jahresb. für 1866 S. 356 und für 1867 S. 396) ist von Mayet (Buchn. N. Repert. XIX, 109) wiederum eine neue hinzugefügt worden, wodurch die Chirurgen besser, wie durch alle verhergehenden befriedigt werden sollen:

Man soll nämlich 8 Theile Chlorzink in 1 Theil Wasser lösen und mit dieser Lösung eine Mischung von 1 Theil Zinkoxyd und 7 Theilen Mehl zu einer gleichförmigen Masse anstossen und dieselbe 10 Minuten lang kneten.

Gleich nach der Bereitung ist diese Masse für die Anwendung noch zu weich, aber nach einigen Stunden hat sie eine dazu geeignete Consistenz erreicht, die sie unbestimmt lange beibehält. Man verwahrt sie am besten in einem verschlossenen Gefässe. Soll sie sogleich die geeignete Consistenz besitzen, so nimmt man nur 6 Theile Mehl und dafür 2 Theile Zinkoxyd.

Die Eigenschaft dieser Pasta hart zu werden, anstatt wie man vermuthen sollte Wasser anzuziehen, beruht auf der Bildung von Zinkoxychlorid, wozu aber so wenig Chlorzink verbraucht wird, dass dessen ätzenden Wirkungen nicht dadurch aufgehoben werden; nöthigenfalls könnte darin die entsprechende Menge von Chlorzink auch wohl um so viel vergrössert werden.

Pasta Camphorae. Für diese Pasta, welche zum Verbinden offener Bubonen, syphilitischer Geschwüre und solcher Wunden mit ausserordentlichem Erfolge angewandt wird und welche auch als topisches Mittel bei Zahnschmerz und Neuralgieen nützlich ist, gibt Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 123) folgende Vorschrift:

R. *Camphorae* 20 Grmm.

In mortarium lapideum immissa inspergendo Spiritum Vini conterendoque in pulverem tenuiorem redigatur, tum immisceantur

Olei Olivar. provinc. 2 Grmm.

Spiritus Vini rectificatiss. q. s.

ut pasta consistentiae linimenti spissioris efficiatur. Pasta in ollam vitream, epistomio claudendam, immittatur.

10. Pilulae. Pillen.

Die im vorigen Jahresberichte S. 420 angezeigte *Pillenmaschine* von Kähler scheint einen bedeutenden Concurrenten, wenn nicht

völligen Verdränger bekommen zu haben, nämlich durch eine Maschine, welche Bushby (London Chemist and Druggist. 14 Nov. 1868) erfunden und worauf derselbe ein Patent genommen hat, mittelst welcher hundertausende von Pillen in wenig Stunden hergestellt werden können, so dass sie insbesondere für eine fabrikmässige Bereitung geeignet erscheint, wo so viele Pillen verbraucht werden, wie in England, dagegen wegen ihrer Kosten weniger für Deutschlands Apotheken. Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 245) hat ihre Einrichtung und Gebrauchsweise genau beschrieben und durch 4 schöne Holzschnitte versinnlicht, und die Firma Warmbrunn, Quilitz et C. in Berlin, Rosenthalerstrasse No. 40, hat bereits von Bushby eine solche Maschine auf Lager bekommen, allwo sie Jeder in Augenschein nehmen und kaufen kann.

Excipiens für Pillen. Nachdem Jenkins (Americ. Journ. of Pharmacy XVII, 119) im Glycerin ein vortreffliches Excipiens für Pillen, namentlich solche, zu welchen Salze (schwefelsaures Chinin, Salmiak, Bromkalium, Jodkalium, Eisenvitriol etc.) verordnet sind, erkannt hatte, finden Wiegand (daselbst XVIII, 195) eine Mischung von 3 Theilen Glycerin und 1 Theil Traganthpulver, und Martindale (Pharmac. Journ. and Transact. 3 Ser. I 412) eine sogenannte *Glycerinmasse* noch ungleich zweckmässiger, welche letztere erhalten wird, wenn man 1 Theil feines Waizenmehl (flour) und 5 Theile Glycerin mit einander vermischt und unter Umrühren bis auf +113° erhitzt, bis man eine gleichförmige klebende Pasta erzielt hat. Wo diese Masse zu weich seyn sollte, wie z. B. bei Pillen mit Argentum nitricum, vermischt man davon 1 Theil mit noch 2 Theilen feinem Mehl oder je nach Bedürfniss mit mehr oder weniger.

Pilulae Chinini cum Ferro Dr. Hageri. Um die durch Strapatzen, Entbehrungen und Blutverlust bei Verwundungen geschwächten Soldaten wieder zu kräftigen und die Blutbereitung bei denselben wieder normal zu machen, hat Hager die Pillen allen anderen Mittel übertreffend befunden, welche nach folgendem Recept erhalten werden:

R.	Chinini sulphurici	5 Grm.
	Ferri sesquichlorati sol.	25 Gutt.
	Acidi hydrochlorici	10 Gutt.
	Extracti Trifolii	4 Grm.
	Glycerini	15 Gutt.
	Pulv. rad. Althaeae	0,5 Grm.
	Pulv. rad. Gentianae	q. s.
	m. f. pil.	No. 100

D.S. Nach Umständen täglich zwei bis drei Mal 1 bis 2 Pillen zu nehmem.

11. Sapones. Seifen.

Sapo Picis s. *piceus.* In Folge einer Anfrage: welches ist die beste Vorschrift zu dieser Salbe? theilt Hager (Pharmaceutische

Centralhalle XI, 34) eine Vorschrift dazu aus der russischen Militair-Pharmacopoe von 1866 und Marine-Pharmacopoe von 1870 mit:

R. Picis liquidae
„ solidae nigrae ana 150 Grammen
Kali caustici fusi 56 „
Aquae communis 240 „
Saponis domestici 1260 „
Aquae communis 1080 „

Pix liquida solidaque cum Kali caustico et Aquae quantitate primum notata in lebetem fundendo ex ferro fictum immittantur et sensim inter agitationem usque ad ebullitionem calefiant. Deinde paullatim, agitationem pergendo, addatur Sapo, solutus aquae quantitate postremum notata. Mixtura coquatur per horam circiter dimidiam et in capsulas papyraceas vel ferreas effundatur atque post refrigerationem in frusta dissecetur.

12. Spiritus medicati.

Spiritus Formicarum. Ueber den *Ameisenspiritus* macht Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland IX, 490) folgende Bemerkungen und Mittheilung seiner Bereitungsweise.

Nach der *Russischen* Pharmacopoe soll man 10 Theile Ameisen mit 10 Theilen 90procentigen Alkohol und 10 Theilen Wasser destilliren, bis 10 Theile übergegangen sind, welche dann wohl klar und reich an Alkohol, aber sehr arm an wirksamen Bestandtheilen erhalten werden.

Nach Liebig's Handwörterbuch der Chemie soll man 10 Theile Ameisen mit 20 Theilen 60procentigen Weingeist und 20 Theilen Wasser destilliren, bis 20 Theile übergegangen sind. Ungeachtet hier nur halb so viel Ameisen verlangt werden, ist das Präparat wegen der Anwendung eines schwächeren Alkohols doch wirksamer, wie das vorhergehende.

Die *Preussische* Pharmacopoe lässt aus 2 Theilen Ameisen und 3 Theilen höchst rectificirtem Alkohol einfach eine Tinctur herstellen und nicht destilliren. Diese Tinctur ist nach Frederking stark im Geruch und enthält alles Wirksame der Ameisen.

Seit 25 Jahren hat Frederking einen sehr wirksamen Ameisenspiritus auf die Weise erhalten, dass er 10 Theile frische Ameisen mit 7½ Theil 80procentigen Alkohol in einem verschlossenen Gefässe 3 bis 4 Monate lang maceriren liess, dann 12½ Theil Wasser zufügte und 10 Theile davon abdestillirte. Dieses Präparat ist reich an Ameisenöl, daher trübe, reagirt stark sauer, riecht stark nach Ameisenäther, und hält es Frederking für sehr wirksam.

13. Tincturae. Tincturen.

Tinctura Rhei aquosa. Zur Beseitigung der Schwierigkeiten, die wässrige Rhabarbertinctur zu conserviren, hat Baumann

(Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 162) die folgende eigenthümliche Bereitung desselben ermittelt und der Beachtung empfohlen:

Man bereitet diese Tinctur ganz nach gesetzlichen Vorschriften, verdunstet sie dann gleich bis zur Syrupconsistenz, versetzt sie mit einer angemessenen Menge von weissem, reinem und durch Schlämmen mit Wasser von Staub etc. befreitem Quarzsand und verdunstet unter Umrühren bis zur Trockne, so dass das Product gleichförmig gemischt auftritt. Der angewandte Quarzsand muss vor dem Zusetzen gewogen werden; natürlich nachher auch das damit gemengte trockne Extract, um zu erfahren, wie viel der Sand davon beträgt. 800 Theile von der gesetzmässig bereiteten Tinctur und 310 Theile Sand geben gewöhnlich 400 Theile trockne Tinctur. Da dieses aber nicht ganz constant ist, so muss jedes Mal alles gewogen und die erhaltenen relativen Gewichtsmengen am Standgefässe bemerkt werden. Soll nun die Tinctur dispensirt werden, so wägt man von dem trocknen Präparat so viel ab, dass das darin enthaltene eigentliche Extract der verordneten Menge von Tinctur entspricht, übergiesst es mit so viel Wasser, dass die damit erzeugte Lösung mit der gesetzlichen Tinctur übereinstimmt, lässt den Sand absetzen und decanthirt oder colirt, wenn nöthig.

Die Lösung der trocknen Tinctur erfolgt rasch, der Sand setzt sich schnell ab und ist leicht zu entfernen.

Hager hat von der mit Sand gemengten trocknen Tinctur eine Probe von Baumann mitgetheilt erhalten, und er findet sie ganz geeignet, um in die pharmaceutische Praxis eingeführt zu werden, und den kleinen Leiden der Pharmacie gründlich abzuhelfen.

In Folge dieses neuen Verfahrens haben zwei Apotheker ihre erprobten Bereitungsweisen dieser schon so viel besprochenen Rhabarbertinctur an Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 203) brieflich mitgetheilt:

1. T. Dietrich, Apotheker in Meissen, hat das folgende Verfahren dabei bewährt gefunden:

Die zu Scheiben geschnittene Rhabarber wird mehrere Male mit kaltem Wasser macerirend ausgezogen, die Auszüge jedes Mal abgepresst, vermischt, mit der vorgeschriebenen Menge von kohlensaurem Kali versetzt, zur Pillen-Consistenz verdunstet, das fast trockne Extract in kaltem Wasser wieder aufgelöst, die Lösung einige Tage lang sedimentiren gelassen und filtrirt. Das Filtrat wird nun zur Extractconsistenz zweiten Grades eingedampft, und die erhaltene Menge dieses Extracts mit der dazu angewandten Quantität von Rhabarber verglichen und festgestellt, um daraus mit der nöthigen Menge von Zimmetwasser die Tinctur vorschriftsmässig herzustellen. Es löst sich darin leicht auf und gibt damit in Zeit von 1/4 Stunde eine schöne klare Tinctur, welche höchstens nach 1/4 Jahr ein wenig abgesetzt hat, was sich aber leicht abfiltriren lässst. Dietrich hat seit etwa 10 Jahren nach dieser Vorschrift gearbeitet und gefunden, dass sich die Tinctur selbst über 1/4 Jahr lang unverändert erhielt. Uebrigens bemerkt er, dass sich das Extract unverändert erhalte, und dass man ja auch beliebig

kleinere Mengen von Tinctur für kürzere Zeit ex tempore bereiten könne. Er bemerkt ferner, dass sein Verfahren von der Vorschrift der Pharmacopoeen nur darin abweiche, dass er das kohlensaure Kali erst nach dem Ausziehen mit blossem Wasser zusetze, weil sich der Auszug besser abcoliren lasse und weil er dem kohlensauren Kali bei dem Extractiren keinen grossen Einfluss beilege. In einer Notiz dazu bemerkt jedoch Hager mit Fug, dass der Einfluss des kohlensauren Kalis sicher ein sehr wesentlicher sey, Ref. sagt mit Fug, nachdem er den wichtigen Einfluss des kohlensauren Kalis bei dem Ausziehen schon im Jahresberichte für 1865 S. 200 völlig klar gelegt hat, auch ist daselbst zu lesen, dass die Herstellung eines Extracts, um daraus die Tinctur ex tempore zu bereiten, keineswegs mehr neu ist.

2. Ein ungenannter Wiener Apotheker spricht sich gegen Hager mit grosser Aufregung über die vorhin mitgetheilte Bereitungsweise dieser Tinctur mit Sand aus, erklärt dieselbe für einen grossen Unsinn und empfiehlt das folgende Verfahren, um stets schnell eine frische Tinctura Rhei aquosa auf ganz vernünftigem Wege herzustellen, welche allen Anforderungen entspreche:

Man nehme ungefähr 6 Unzen officineller Rhabarber, infundire dieselben mit 6 Pfund heissem Wasser, setze 2 Unzen kohlensaures Natron (was bekanntlich schon Hager — Jahresb. für 1867 S. 403 — zweckmässiger wie kohlensaures Kali befunden, aber auch wieder fallen gelassen hat) hinzu, lasse 1/2 Tag lang maceriren, colire nun klar ab, lasse 1/2 Tag lang sedimentiren, filtrire und verdunste das Filtrat auf einem Wasserbade bis zur Trockne, lasse das Extract im Trockenofen noch so lange nachtrocken, bis man es zu einem groben Pulver zerreiben kann, welches man dann gut aufbewahrt, um daraus jederzeit eine beliebige Menge von Tinctur herzustellen, indem man dazu ganz einfach allemal 12 Gran in 1 Unze destillirtem Wasser (!) auflösen soll.

Hager findet keine Veranlassung, in einer kritischen Beurtheilung dieses Verfahrens den Lesern vorzugreifen. Ist eben so kurz wie klar gesagt.

J. T. King (Proceeding's of the Americ. Pharmac. Association. XVII (1870) p. 396) hat den bekanntlich in der Rhabarber-Tinctur allmälig sich erzeugenden gelben Absatz auf seine Bestandtheile und die Zeit seiner Erzeugung zu erforschen gesucht.

Der Absatz wurde völlig getrocknet, bis zur Erschöpfung mit Kalilauge behandelt, eine ungelöst gebliebene Extractsubstanz abfitrirt, das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, der entstandene Niederschlag gewaschen, getrocknet und bis zur Erschöpfung mit Chloroform ausgezogen. Was hierbei das Chloroform ungelöst zurückliess, scheint King ein Harz zu seyn, weil es geschmacklos war, sich in Alkohol löste, beim Erhitzen schmolz und dann ohne Rückstand verbrannte. Aus dem Chloroform bekam King dann beim Verdunsten einen gelben Rückstand, welchen er für fast reine Chrysophansäure erklärt. Aus 8 Theilen des durch Salzsäure aus dem Kali-Auszuge gefällten Gemisches bekam King

in dieser Weise 2,6 Theile Harz und 5,4 Theile von dieser Chrysophansäure, welche jedoch nach den Angaben von Rochleder (Jahresb. für 1869 S. 41) noch ein Gemenge wenigstens von Chrysophansäure und Emodin gewesen zu seyn scheint, was so nicht beurtheilt werden kann, da King keine Verhältnisse davon angibt.

Dann bereitete er aus 840 Grains trockner Rhabarber, welche 10 Procent Feuchtigkeit einschloss, nach Vorschrift der Pharmacopoe für die vereinigten Staaten von N. A. regelrecht eine Tinctur und bestimmte nach dem Wassergehalt der Rhabarber und nach dem Gewicht ihres ungelösten Rückstandes, dass in der Tinctur 313 Grains fester Substanzen aus der Rhabarber aufgelöst waren. Als diese Tinctur nun im diffusen Lichte und zeitweiligen Oeffnen des Glases 8 Monate lang gestanden hatte, war darin ein Absatz entstanden, welcher nur 3,1 Grains wog und woraus King in der erwähnten Art 1,2 Grain Chrysophansäure (die er als einen hauptsächlich wirksamen Bestandtheil der Rhabarber betrachtet) abgeschieden bekam. Daraus schliesst King, dass die Tinctur in einer mässigen Zeit bis zu ihrem Verbrauch nicht wesentlich schlechter werde.

Neben dieser Tinctur hatte King noch 4 andere nach derselben Vorschrift, aber mit einen Zusatz von ungleich vielem Alkohol und auch von Glycerin bereitet und unter denselben Umständen 8 Monate lang stehen gelassen; in allen 4 hatte sich dann wohl ein ungleich starker Absatz gebildet, der aber, wenn er auf die vorhin angegebene Menge von Rhabarber 2 Theile starken Alkohol zugesetzt hatte, nur Spuren von Chrysophansäure enthielt, woraus er schliesst, dass man durch so viel Alkohol alles Wirksame in der Tinctur aufgelöst erhalten könne.

14. Unguenta. Salben.

Zur Verhinderung des Ranzigwerdens der *Salben* hat Scott (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. IX, 189) einen geringen Zusatz von zweifach-schwefligsaurer Kalkerde = $\dot{C}a\dot{\ddot{S}}^2$ so wirksam und zweckmässig befunden, dass er seit der Zeit alle officinellen Fettsubstanzen und Salben mit einer geringen Menge von der Lösung jenes Salzes imprägnirt. Die damit versetzten Salben sollen nichts an ihrer Anwendbarkeit verlieren und sich nach 6 bis 7 Monaten noch eben so unverändert zeigen, wie frisch hergestellt, während die damit nicht versetzten Salben das bekannte Verderben durch widrigen Geruck etc. bald auswiesen. Von der concentrirten Lösung des erwähnten Salzes reichte 1 Drachme völlig hin, um 1 Pfund der Salben gegen das Verderben auf lange Zeit zu schützen. Aerzte und Pharmacopoeen haben also zu entscheiden, ob ein solcher Zusatz gemacht werden darf.

Diese desinficirende und conservirende Wirkung des zweifach-schwefligsauren Kalks soll man mit gleichem Erfolge auch bei noch vielen anderen Gegenständen vortheilhaft benutzen können,

wie z. B. bei Fleischthee (Jahresbericht für 1867 S. 394) und bei Fleischsuppen (von welchen beiden Substanzen man 1 Pint mit einigen wenigen Tropfen der concentrirten Lösung des Salzes versetzt), ferner bei Kleidungsstücken und Matten, bei anatomischen Präparaten, Pflanzensäften etc.

Unguentum contra Amaurosin noch Dr. Sichel ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 256) mittheilt, eine Mischung von 1 Theil schwarzem Kupferoxyd und 10 Theilen Schweineschmalz.

Unguentum refrigeraus s. *emolliens* s. *leniens*. Die erste Vorschrift zu dieser allgemein gebräuchlichen und meist *Cold Cream* genannten Salbe hat, wie Moore (Americ. Journ. of Pharmacy. 3 Ser. XVIII, 63) nachweist, schon der, 113 Jahre nach Chr. zu Pergamus in Natolien geborene und noch im guten Andenken lebende Galen gegeben, und ist dieselbe namentlich in der letzteren Zeit sehr häufig abgeändert worden. Die Original-Vorschrift von Galen zu seiner, von Moore

Unguentum Galeni genannten Salbe soll darin bestehen, dass man 4 Unzen weisses Wachs mit 1 Pfund Olivenöl zusammenschmilzt, die geschmolzene Masse in ein anderes Gefäss und aus diesem wiederum portionsweise in kaltes Wasser fliessen lässt, diese Portionen nach einander herausnimmt und reibt, bis sie völlig weiss geworden. Zuletzt soll man sie auch mit Rosenwasser waschen und nun mit ein wenig Rosenwasser und Rosenessig vereinigen.

Nach Moore's Erfahrungen soll übrigens diese Salbe allen Anforderungen entsprechend (im Sommer nicht zu weich und im Winter nicht zu hart) erhalten werden, wenn man 4 Grammen weisses Wachs mit 12 Grammen Wallrath und 35 Grammen Süssmandelöl gelinde zusammen schmilzt, colirt, wenn nöthig, und reibt mittelst eines Agitakels heftig, während die Partien, welche sich an den Rändern ansetzen und dadurch der Reibung entziehen, fortwährend abgeschabt und der Masse wieder zugefügt werden, bis die Masse erkaltet und rein weiss geworden ist, worauf man sie noch mit 1 Tropfen Rosenöl vereinigt.

Man wählt für die Operation eine Porcellanschale, und um das Präparat richtig und schneeweiss zu erzielen, ist es durchaus nothwendig, das Fettgemisch vom Schmelzpunkt an fortwährend stark zu agitiren (offenbar weil die starren Fette sonst krystallinische Massen darin bilden würden).

Den gewöhnlichen Zusatz von Rosenwasser oder von dem mehrseitig empfohlenen Glycerin hält Moore für überflüssig.

E. Miscellen.

1. *Glycerinseife*, *feste*, ist eine neue Art von *Transparent-Seife*, welche nach Payne (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 95) mit Glycerin, anstatt mit dem viel mehr Kosten veranlassenden

Weingeist, auf die Weise erhalten wird, dass man eine dazu geeignete Seife und Glycerin zu gleichen Gewichtstheilen mit einander erhitzt, bis man ein gleichförmiges und klares Liquidum vor sich hat, was dann in beliebige Formen einfliessen und darin erstarren gelassen wird. — Zu einer *flüssigen Glycerinseife* ist bereits im Jahresberichte für 1867 S. 424 eine Vorschrift von Sarg mitgetheilt worden.

2. *Chloroform-Tropfen gegen Seekrankheit.* Dazu empfiehlt Hager (Pharm. Centralhalle XI, 234) eine Mischung von 1 Theil Chloroform, 2 Theilen Tinctura aromatica und 6 Theilen Tinctura amara, theelöffelweise mit etwas Aquavit oder Wein zu nehmen. Dieselbe soll ziemlich sicher wirken und gern genommen werden. Hager hat sie selbst mit Erfolg gebraucht und bekannten Auswanderern mit auf den Weg gegeben (vrgl. Chloralliquor S. 426).

3. *Getrocknete Zwetschen.* Bekanntlich sind dieselben mehr oder weniger weiss inkrustirt, und schätzt man sie um so mehr, je stärker diese Incrustation ist, weil sie im gleichen Maasse süsser schmecken. Hebberling (Gewerbeblatt f. d. Grossh. Hessen 1870 S. 116) hatte nun angegeben, dass diese Incrustation aus Fruchtzucker bestehe ohne lebende oder todte Milben (nach einer gewissen Aufbewahrung dürften dieselben aber doch wohl darin auftreten). Ludwig (Archiv der Pharmacie CXCIII, 53) erklärt dagegen diese Incrustation für Traubenzucker, und darin wird ihm auch jeder Kenner der beiden Zuckerarten schon nach dem ersten Anblick beistimmen.

4. *Wachsstöcke* werden bekanntlich mannichfach gefärbt in den Handel gebracht und hat es Müller (Archiv der Pharmacie CXCIII, 55) wegen ihres häufigen Gebrauchs mit Recht für nöthig gehalten, sie einmal auf die zum Färben hineingebrachten Substanzen zu untersuchen. Die *weissen* wiesen keinen Farbenzusatz aus, dagegen fand er in den *gelben* chromsaures Bleioxyd, in den *orangefarbigen* basisch chromsaures Bleioxyd, in den *blauen* blaues Ultramarin, in den *schwarzen* nur Knochenkohle, in den *dunkelrothen* Carmin, in den *hellrothen* Zinnober, in den *grünen* endlich sowohl Kupferoxyd als arsenige Säure, wahrscheinlich also wohl Schweinfurter Grün. Es ist klar, dass die ersten 5 wohl als unschädlich anzusehen sind, die hellrothen mit Zinnober aber schon für nicht ganz ungefährlich erklärt und die mit Schweinfurter Grün polizeilich streng verboten werden müssen.

5. *Doppelt schwefligsaurer Kalk.* Unter diesem Namen wird in der Fabrik von Alment & Johnson in England eine Flüssigkeit bereitet und in den Handel gebracht, um damit die saure Gährung des Biers zu verhindern. Die Hopfenhandlung S. Uhlmann in Fürth unterhält davon eine Niederlage für den ganzen Continent. Vogel war dann von Liebig beauftragt worden, diese

Flüssigkeit chemisch zu untersuchen und hat derselbe wiederum von Dr. Raab (Buchn. N. Repert. XIX, 422) die Untersuchung ausführen lassen.

Die Flüssigkeit ist wasserklar, reagirt sehr sauer, riecht stark nach schwefliger Säure, und hat 1,06 specif. Gewicht. Raab fand darin 2 Proc. Kalkerde, 5 Proc. schweflige Säure und 0,25 Proc. schwefelsauren Kalk. An der Luft gibt die Flüssigkeit schweflige Säure ab, unter Abscheidung von neutralem schwefligsauren Kalk und Gyps in Gestalt eines weissen Häutchens. Bildet sich mithin in irgend einer damit versetzten Flüssigkeit, wie z. B. im Bier, eine Säure, so macht dieselbe schweflige Säure frei, welche das Fortschreiten der sauren Gährung in der Art verhindert, wie solches von der schwefligen Säure beim Wein etc. schon lange bekannt ist. In Betreff der Anwendung ist zu beachten, dass die Anwendung des doppelt schwefligsauren Kalks, wenn das durch Versuche festgestellte Verhältniss von 1 : 1000 bis 1200 überschritten wird, auch auf das Fortschreiten der geistigen Gährung hemmend einwirken würde.

6. *Schwedische Zündhölzer*. Nach „Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 21" wird dazu erhalten 1) die *Masse an die Zündhölzer*, wenn man die feinen Pulver von 11 Theilen reinem chlorsauren Kali, 1,5 Theilen Glas, 1,5 Theilen Schwefelkies (FeS^2), 11 Theilen reinem Braunstein und 2 Theilen Kalibichromat mit einer Lösung von 1 Theil Gummi arabicum und 2 Theilen Wasser zu einer plastischen Masse verarbeitet, diese an das eine Ende der Hölzchen bringt und trocken lässt; 2) der *Firniss* zum dünnen Ueberziehen jener Masse an den Hölzchen, wenn man 1 Pfund gebleichten Schellack, 3 Pfund helles Colophonium, 6 Loth venetianischen Terpenthin, 2 Loth Campher, 12 Loth Benzoe, $1/2$ Loth Lavendelöl und $1/2$ Pfund Leinölfirniss in $1 1/2$ Maass Alkohol auflöst, und 3) der *Ueberzug für die Reibfläche*, wenn man 9 Theile amorphen Phosphor, 7 Theile Schwefelkies, 3 Theile Glaspulver und 1 Theil Leim l. a. vereinigt und damit der Fläche einen matten Ueberzug ertheilt.

7. *Anilinblau*, *lösliches* (Anilinblauschwefesäure — Jahresber. für 1866 S. 260). Zur Unterscheidung dieses Körpers von dem ihm in der Farbe etc. täuschend ähnlichen *löslichen Indigblau* (Indigblauschwefelsäure) hat Naschold (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 97) in einer 8 bis 10 Procent haltigen Natronlauge ein einfaches und anscheinend gutes Reagens gefunden. Kocht man nämlich damit das lösliche Anilinblau, so verliert es nur schwierig die blaue Farbe und kommt dieselbe, wenn sie dabei verschwunden ist, nach einem Zusatz von Essigsäure oder Salzsäure sofort oder doch nach mehrtägigem Stehen wieder, während das lösliche Indigblau bei anhaltendem Kochen mit der Natronlauge die Farbe so verändert, dass sie nach dem Ansäuern mit Essigsäure nicht wiederkehrt, sondern nur grünlich oder, wie meistens, kirschroth wird.

Aldehydgrün. Dieser im vorigen Jahresberichte S. 446 aufgeführte interessante grüne Farbstoff ist von Hofmann (Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft in Berlin III, 761) chemisch untersucht worden, wozu er das noch unreine Rohproduct in Breiform aus einer Fabrik durch Dr. Buff mitgetheilt bekam.

Hofmann reinigte dieses Präparat durch völliges Auswaschen mit warmem Wasser, Auflösen in Alkohol und Ausfällen daraus mit Aether. Es war dann eine schön grüne Masse, welche in keiner Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Bei 3 Elementar-Analysen wurden darin Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff in einem solchen Verhältnisse gefunden, dass sie der Formel $C^{44}H^{54}N^3S^4O^2$ entsprechen, und ist daher Hofmann zu der Annahme geneigt, dass es durch Zusammentreten von 1 Atom Rosanilin $= C^{40}H^{38}N^3$, 1 Atom Essigsäure-Aldehyd $= C^4H^8O^2$ und 4 Atomen Schwefelwasserstoff (1=HS) entstanden seyn könnte, wiewohl er weder für diese sehr wunderbare Erzeugungsweise noch für die Richtigkeit der aufgestellten Formel für jetzt schon eine Garantie zu übernehmen wagen will.

8. *Liquor Sancti Remigii* (Liqueur de Saint-Remy) ist nach Hager (Pharm. Centralhalle XI, 122) eine Mischung von Weingeist von 0,935 spec. Gewicht und Narbonner Honig zu gleichen Theilen. Bei Lungenphthisis, Schwäche-Krankheiten etc. soll nach Gaube davon alle Stunde 1 Esslöffel voll genommen werden. Auch soll das Gemisch täglich frisch gemacht werden.

9. *Galle-Seife* zum Waschen feiner Seidenstoffe, welche selbst die zarstesten Farben nicht beeinträchtigen soll, wird nach Fichemont (Hager's Pharm. Centralhalle XI, 127) auf folgende Weise bereitet:

Man erhitzt 1 Pfund Cocosnussöl in einem kupfernen Kessel auf 37°,5 und fügt unter starkem Umrühren 1/2 Pfund kaustischer Natronlauge von 1,263 specif. Gewicht hinzu. In einem anderen Gefäss erwärmt man 1/2 Pfund weissen venetianischen Terpenthin, rührt ihn in jene Seifenmasse ein und lässt die Mischung gut bedeckt 4 Stunden lang in gelinder Wärme stehen. Darauf wird die Masse wieder heiss gemacht, bis sie klar zerflossen ist, und unter Umrühren mit 1 Pfund Ochsengalle völlig gleichförmig vermischt. Nun pulvert man gute Kernseife und rührt davon so viel in jene Masse, dass dieselbe fest wird und dem Druck des Fingers wenig nachgiebt, wozu zwischen 1 und 2 Pfund Kernseife erforderlich seyn werden. Nach dem Erkalten wird die Seife herausgenommen und zu beliebigen Formen zerschnitten.

10. *Panamin* nennt Rozière (Hager's Pharm. Centralhalle XI, 158) ein mit Glaubersalz vermischtes Wasser-Extract aus der Rinde von der

Quillaya Saponaria (Jahresber. für 1863 S. 64). Die Rinde wird zwischen Walzen zermalmt, mit Wasser ausgekocht, die geklärte Extractbrühe bis zur Syrupdicke verdunstet, mit entwässertem Glaubersalz zu einer festen Masse verarbeitet, dann geformt und in Stanniol eingehüllt.

11. *Ashberrium* ist (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 158) eine von Ashberry in Sheffield erfundene Legirung von 80 Theilen Zinn, 14 Theilen Antimon, 2 Theilen Kupfer, 2 Theilen Nickel, 1 Theil Aluminium und 1 Theil Zink, womit die Verdrängung des bekannten „Britanniametall" erstrebt wird.

12. *Papierzünder mit Antiphosphormasse, wohlriechender.* Hierzu theilt Hager (Pharm. Centralh. XI, 238) aus „Wagner's Feuerzeugfabrikation. Weimar 1869" die folgende Vorschrift mit:

Man löst 1 Loth Benzoeharz, 10 Tropfen Zimmetöl und einige Tropfen Lavendelöl in 2 Loth 90procentigem Alkohol auf, filtrirt, tränkt mit dem Filtrat gutes starkes Schreibpapier und schneidet dieses nach dem Trocknen in schmale Streifen. Dann bestreicht man das eine Ende dieser Streifen mit der Antiphosphorzündmasse und trägt auf das andere Ende etwas Reibfläche mit amorphem Phosphor auf. Reisst man nach dem Trocknen die Reibfläche ab und streicht man damit den mit der Zündmasse versehenen Theil auf derselben, so entzündet sich der Streifen und man hat einen brennenden wohlriechenden Fidibus.

13. *Antimonoid.* Dieses bereits im vorigen Jahresber. S. 446 angeführte Mittel, um Eisen an Eisen, Puddelstahl an Bessemerstahl und Gussstahl an Gussstahl schon in der Rothglühhitze zu schweissen etc., hat sich bei Versuchen von Böhm (Hager's Pharm. Centralhalle XI, 258) nur dann als ein sehr gutes Schweissmittel erwiesen, wenn dabei eine bis zum Weissglühen gesteigerte Hitze angewandt wird, so dass, wenn man die Hitze nur noch etwas höher steigert, der schon früher dazu angewandte Borax allein ungefähr dieselben Dienste leistet. Nach einer Untersuchung von Zängerle besteht das Antimonoid, wie es O. Falkenstein in Düren bei Cöln in den Handel setzt, aus Borax, Salmiak und Eisen, nach Lichtenberger aus 4 Theilen Eisendrehspänen, 3 Theilen Borax, 2 Theilen borsaurem Eisenoxyd und 1 Theil Wasser. Nach Hager erhält man durch Vermischung von 1 Theil Salmiak, 2 Theilen Borax und 7 Theilen Gusseisenspänen ein in den Leistungen dem Antimonoid völlig gleiches Product und dazu viel billiger als Falkenstein verkauft, der ausserdem nur Portionen von 10 Pfund verkauft.

Die Anwendung des Antimonoids kann jedoch allein nicht aus einer Gebrauchsanweisung erlernt, sondern sie muss auch durch eigne Praxis zu erreichen gesucht werden.

14. *Zahnplombe.* Eine in Gestalt von groben zinnweissen Feilspänen vorkommende und im englischen Handel zum Ausfüllen

hohler Zähne sehr angepriesene Legirung. Sie besteht nach dem „Chemical News XXI“ aus 61,1 Proc. Zinn, 38,8 Proc. Silber und 0,1 Proc. Kupfer. Für die Plombirung der Zähne wird diese Legirung mit Quecksilber amalgamirt, das Amalgam durch Pressen zwischen sämischgaarem Leder von überschüssigem Quecksilber befreit und in die Höhlen der Zähne eingedrückt. Dieselbe soll im Munde ihre weisse Farbe beibehalten.

15. *Desinfectionsmasse von Süvern.* Diese gegenwärtig sehr oft angewandte Masse hat durch Hager (Pharmac. Centralhalle XI, 302) in ihrer Bedeutung und Bereitung wesentliche Berichtigungen und Verbesserungen erfahren, woraus folgt, dass die von ihm und Jacobson (Jahresb. für 1868 S. 443) angegebene Mischung nur einfach aus irgend einer Quelle entnommen und ohne Beurtheilung mitgetheilt worden ist. Nach dieser früheren Angabe soll sie durch Vermischung von 100 Theilen *Kalkhydrat*, 10 Theilen *Steinkolentheer* und 15 Theilen *Chlormagnesia* hergestellt werden.

Die „Chlormagnesia“ dazu würde, dem Namen nach, ein dem Chlorkalk analog aus Magnesiahydrat und Chlorgas bereitetes Gemisch von Chlormagnesium und unterchlorigsaurer Magnesia betreffen, und in Folge von Anfragen, woher ein solches Präparat zu der Desinfectionsmasse zu beziehen wäre, wurde Hager zu einer chemischen Beurtheilung dieses Ingredienzes veranlasst, bei der er sich dafür entscheidet, dass es in der Vorschrift nicht „Chlormagnesia“, sondern *Chlormagnesium* heissen müsse, dass der Baumeister Süvern als Empiriker bei der Abfassung seiner Vorschrift gewiss keine chemische Kenntniss von „wahrer Chlormagnesia“ gehabt habe, und dass diese, wenn sie wirklich auch verstanden seyn sollte, in der Masse doch gar nichts nützen könne, weil der Steinkohlentheer durch Zersetzung den mit ihr etwa beabsichtigten Zweck sofort völlig vereiteln würde. Da nun aber auch das Chlormagnesium nicht immer und allerwärts zugänglich ist, so schlägt Hager vor, dasselbe durch rohes Bittersalz des Handels und Kochsalz zu ersetzen, welche beiden Salze sich bekanntlich in schwefelsaures Natron und in Chlormagnesium umsetzen, und demzufolge die Süvern'sche Desinfectionsmasse durch Vermischung von

100 Theilen Kalkhydrat
18 „ Steinkohlentheer
30 „ Rohem Bittersalz und
18 „ Kochsalz

herzustellen und die Mischung mit Wasser zur weichen, breiförmigen Masse zu vereinigen, die man darauf für den Gebrauch mit der 4fachen Menge Wasser anrührt.

16. *Haarwuchs-Beförderungsflüssigkeit.* Zu einer solchen finden wir in dem „Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Sér. XI, 406) die folgende Vorschrift:

Man vermischt 500 Theile *Rum*, 75 Theile *Alkohol*, 75 Th. *Wasser*, 3 Theile *Cantharidentinctur* und löst in der Mischung 3 Theile *kohlensaures Kali* und 5 Theile *kohlensaures Ammoniak*.

Mit dieser Mischung soll die Kopfhaut täglich einmal einige Minuten lang befeuchtet werden. — Hager (Pharm. Centralhalle XI, 397) hält dieses Mittel für nicht unzweckmässig, weil das kohlensaure Kali die Haut reinige und das kohlensaure Ammoniak als haarwuchsbefördernd gelte.

17. *Bandwurmmittel* für *Menschen*, *Hunde* und *Schafe*. Ein Dr. H.... (Hager's Pharm. Centralhalle XI, 388) theilt die Erfahrungen mit, welche F. Richter über die ungleichen Leistungen von Extractum Filicis, Kamala, Cousso und Granatrinde bei 45 Bandwurmpatienten gemacht hat. Darunter hat sich die letztere so hervorragend erwiesen, dass sie von 24 Patienten bei 22 mit Erfolg angewandt wurde, vorausgesetzt, dass sie nach folgendem Recept

R. Cortic. Granati arboris Grmm. 60
F. l. a. Decoctum, cujus sint Grmm. 300. Tum adde
Olei Ricini Grmm. 30—40
Gummi Mimosae Grmm. 15
ut fiat Emulsio. D. S.

nicht allein in der Art richtig zubereitet wird, dass man die gehörig zerkleinerte Rinde mit der hinreichenden Menge Wassers eine Nacht über maceriren lässt, dann eine Stunde lang über *freiem Feuer* kocht, dabei das an den Rändern der Flüssigkeit sich Ansetzende stets sorgfältig wieder in dieselbe niederschiebt, darauf colirt und mit der Abkochung die beiden anderen Ingredienzen zu einer Emulsion verarbeitet, sondern dass diese nun auch richtig eingenommen wird, nämlich, nachdem Abends vorher der übliche Häring mit vielen Zwiebeln verzehrt worden, des Morgens um 8 Uhr die eine Hälfte der Emulsion auf einmal und die andere Hälfte bis um 9 Uhr auf zweimal. Das Ricinusöl verhindert, dass die Emulsion nicht wieder ausgebrochen wird, abgesehen von seiner sonstigen Bedeutung dabei. Die in dem Recept figurirende Cortex Granati arboris dürfte doch wohl die viel wirksamere Wurzelrinde des Granatbaums betreffen. — Derselbe erklärt ferner das

18. *Cuprum oxydatum ustum* für ein Specificum gegen den Bandwurm sowohl bei Menschen als auch Schafen und Hunden, wenn die Cur damit 14 Tage lang fortgesetzt wird.

Bei *Menschen* lässt man täglich 4 Mal 6 Centigrammen in etwas Mehlsuppe eingerührt oder mit etwas Butterbrod verschlucken. Grössere Mengen von dem geglühten Kupferoxyd bewirken leicht Uebelkeit. *Kindern* gibt man 5 mal täglich nur 3 Centigrammen. Häufig geht der Bandwurm dadurch schon nach 8 Tagen ab, meist gelockert und gleichsam verwest dem Fäces beigemischt, zuweilen auch in Gestalt eines hyalinen Bandes.

Bei *Schäferhunden* soll man 10 Tage lang, täglich 3 Mal 5 Centigrammen Kupferoxyd in Gestalt der

Bacillula contra Taeniam canum genannten Hunde-Bandwurmstäbchen verschlucken lassen, bereitet nach

R. Cupri oxydati usti Grmm. 5
Cretae pulveratae „ 2,5
Boli albae laevig. „ 2,5
Aqua Q. S.
M. f. Massa plastica, ex qua formentur bacillula centum.

Diese Cur soll 2 Mal im Jahr, im Frühjahr und zur Erntezeit gemacht werden, gleichviel ob sie schon am Bandwurm leiden oder nicht (event. also als Präservativcur), und es soll sich bei denselben dann niemals ein Bandwurm gezeigt haben, so wie auch in der Schafheerde nur wenige Dreher (schwindlige Schafe) bemerkt worden seyn. Einem ausgewachsenen Schafe wird täglich nur einmal 1 Decigramm Kupferoxyd in Gestalt jener Bacillen gegeben. Ob völlig ausgebildete Dreher sich dadurch heilen lassen, ist noch zweifelhaft.

19. *Denaturirtes Salz.* Die (S. 315) von Ludwig erhaltenen Resultate scheinen beim Bundesrathe des deutschen Zollvereins berücksichtigt worden zu seyn, indem derselbe unter dem 23. Mai 1870 eine Beimischung von *Eisenoxyd*, *gepulvertem Wermuthkraut* und auch *Holzkohlenpulver* verfügt hat (Hager's Pharmac. Centralhalle XI, 391), und zwar soll dem sogenannten *Viehsalz* davon beigemischt werden:

a) bei Herstellung aus Siedesalz $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_2$ Proc. unvermischtes Wermuthkrautpulver;

b) bei Herstellung aus Steinsalz $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_2$ Procent unvermischtes Wermuthkrautpulver.

Die sogenannten *Viehsalzlecksteine* dagegen sollen beigemischt enthalten

a) bei Herstellung aus Siedesalz $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Procent Holzkohlenpulver;

b) bei Herstellung aus Steinsalz $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Holzkohlenpulver.

Chlorodyne s. *Liquor Chloroformi compositus.* Wie an der Veränderung und Verbesserung in der Vorschrift zu diesem namentlich in England berühmten Anodynum, durch welches auch Vergiftungen vorkommen (das. für 1869 S. 486) noch unaufhörlich gearbeitet wird, zeigen die Ansichten und Vorschriften, welche englische Pharmaceuten in dem „Pharmaceutical Journal and Transact. 2 Ser. XI, 147, 247; 280; 356; 417; 481; 485; 583; 630; 663; 706; 838 und 875“ darüber vorgelegt haben, und dürfte es hier genügen, den in den vorhergehenden Jahresberichten, namentlich für 1866 S. 374 mitgetheilten Vorschriften dazu noch folgende anzuschliessen:

a. Dr. Ogden fordert: Aether. chlor. 1 Drachme, Chloroform 6 Drachmen, Tinct. Capsic. $^1/_2$ Drachme, Ol. Menth. pip. 2 Tropfen, Morph. muriat. 8 Gran, Acid. Perchlor. 20 Tropfen, Tinct. Cannab. ind. 1 Drachme, Theriacae 1 Drachme und Acid. hydrocyan. Scheel. 12 Tropfen.

b. Squire verlangt: Chloroform 4 Unzen, Aether 1 Unze, Spir. V. rect. 4 Unzen, Theriacae 4 Unzen, Extr. Glycyrrh. 2½ Unze, Morph. muriat. 8 Gran, Ol. Menth. pip. 16 Tropfen, Syrup. simpl. 17½ Unze und Acid. hydrocyan. dil. 2 Unzen.

c. Stockmann schreibt vor: Chloroform 4 Drachmen, Spir. V. rect. 2 Drachmen, Morph. mur. 8 Gran, Acidi Perchlor. 10 Tropfen, Tinct. Capsici ½ Drachme, Tinct. Cannab. ind. 1 Drachme, Acid. hydrocyan. Scheelii 12 Tropfen und Theriacae 1 Drachme.

d. Dowse empfiehlt, Extr Bellad. 2 Drachmen, Morph. muriat. 30 Gran, Aetheris rect. 8 Drachmen, Chloroform 8 Drachmen, Acid. hydrocyan. dil. 4 Drachmen, Ol. Menth. pip. 30 Tropfen, Capsicine 6 Gran, Mixtur. Acaciae 2½ Unze, Caramel 1 Drachme und Theriacae 9 Drachmen.

20. *Caffee. Prüfung desselben auf Verfälschung.* Einer neuen Verfälschung des gebrannten und gemahlenen Caffe's ist man in Kopenhagen, wo man wie an manchen anderen Orten nur gebrannten und gemahlenen Caffee kauft, auf die Spur gekommen, nämlich mit der gerösteten und gemahlenen Wurzel von Taraxacum officinale, und ist auch schon, da man in Kopenhagen selbst einen Zusatz von 25 Procent von derselben nicht factisch nachzuweisen vermochte, durch Liebig's Vermittelung von Vogel (Buchn. N. Repert. XIX, 159) eine einfache Prüfungsmethode des Caffee's darauf ermittelt worden.

Vogel bemerkt, dass man die bisher häufigen Verfälschungen mit Stärke und stärkehaltigen Mehlsorten (von Erbsen, Bohnen, Getreidekörnern etc.) wohl schon leicht durch eine blaue oder violette Reaction mit Jod entdecken, und dass man auch die nicht stärkehaltige Cichorienwurzel durch die sehr ungleiche Menge von den in Wasser löslichen Antheilen, welche die Asche von Caffee und von Cichorienwurzel enthält (die Asche des Caffee's tritt nämlich 70 und die der Cichorie dagegen nur 17 Proc. an Wasser ab) wohl schon im Caffee erkennen könne, dass solches aber bei der ebenfalls stärkefreien Löwenzahnwurzel nicht möglich wäre, weil nach seinen Versuchen von der Asche derselben ungefähr eben so viel durch Wasser gelöst werde, wie von der Asche des Caffee's, nämlich gegen 70 Proc. Dagegen hat Vogel durch eine Reaction auf Zucker, welcher in der Löwenzahnwurzel bekanntlich viel, aber nicht so im Caffee vorkommt, ein Mittel zur Nachweisung der ersteren in dem letzteren gefunden:

Man vermischt 2 bis 3 Grammen des zu prüfenden Caffee's mit 20 Cubic.-Centimeter kaltem Wasser, lässt unter mehrmaligem Umrühren 5 Minuten lang kalt maceriren, filtrirt den erzeugten Auszug klar ab, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol, (wie man sie durch Vermischung gleicher Volumen einer kalt gesättigten Lösung desselben und Wasser erhält), erhitzt zum Sieden, filtrirt das ausgeschiedene gerbsaure Kupferoxyd ab, fügt dem Filtrat so lange concentrirte Kalilauge hinzu, bis der anfänglich dadurch entstehende Nieder-

schlag sich wieder aufgelöst hat, und erhitzt die nun grüne Flüssigkeit zum Sieden; war der Caffee rein und unverfälscht, so bleibt die Flüssigkeit grün und es setzen sich daraus nur einzelne ungefärbte Flöckchen ab, war aber Löwenzahnwurzel darin vorhanden, so färbt sie sich braun, und nach dem Erkalten setzt sich rothes Kupferoxydul daraus ab.

Vogel bemerkt, dass diese Prüfung zunächst sich nur auf den Kopenhagener, mit Löwenzahnwurzel verfälschten Caffee beziehe (denn es ist klar, dass die Reaction auch bei einer Verfälschung mit anderen zuckerhaltigen Pflanzensubstanzen eintreten muss). In dem von Kopenhagen erhaltenen Löwenzahnpulver fand Vogel 4 Proc. Zucker.

Eine Verfälschung des Caffee's mit 10 Proc. Löwenzahnwurzel kann auch schon durch die von Draper für die Ermittelung von Cichorienwurzel angegebene Probe erkannt werden, welche darin besteht, dass man von dem zu prüfenden Caffee in einem cylindrischen Glasgefässe eine dünne Schicht vorsichtig auf Wasser bringt: ist der Caffee rein, so schwimmt bei völliger Ruhe die dünne Schicht desselben mehrere Stunden lang auf dem Wasser, indem sich dieses selbst nur hellgelb färbt, ist aber die Löwenzahnwurzel bis zu 10 Proc. darin vorhanden, so sieht man sich bald einzelne Körnchen aus der dünnen Schicht in dem Wasser niedersenken, welche dann auf dem Boden liegend das Wasser in ihrer Umgebung braun färben. Hierdurch kann man selbst noch kleinere Mengen, z. B. 4 Procent von einer Verfälschung erkennen, wenn man für den Versuch ein nach unten hin sich verengendes Glasgefäss, namentlich den Hallymeter von Fuchs anwendet (aber auch hierbei wird man immer nur sagen können, dass der Caffee verfälscht sey, nicht aber so entscheiden, mit welcher Substanz).

21. *Tintenklexe* von der Stärke zu entfernen, dass man eine darunter befindliche Schrift nicht dadurch Lesen kann. Dazu hat Trapp (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IX, 78) eine verdünnte Lösung von Oxalsäure sehr erfolgreich befunden. Zunächst zeichnet man den Klex in seinem Umfange und alles was man dadurch und in seiner nächsten Umgebung lesen kann, nimmt nun den Klex Stück vor Stück mit der Oxalsäurelösung mittelst eines Pinsels in Angriff, gerade bis man das Geschriebene darunter wieder lesen kann, dann wird die Klexstelle mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ist nun auch der Fleck nicht ganz fort, so kann man doch alles darunter wieder lesen.

22. *Correspondenz mit sympathetischer Tinte* kann nach Trapp (am angef. O. S. 78) ganz geheimnissvoll getrieben werden, wenn sich die von einander entfernt wohnenden Personen über die Art verständigt haben, wie das nicht bemerkbar Geschriebene lesbar zum Vorschein gebracht werden kann. Hat z. B. der Eine seinen Brief mit Bleizuckerlösung geschrieben, so kann der Andere ihn nach dem Eintauchen in eine Lösung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien oder auch nur über sich entwickelndes Schwefel-

wasserstoffgas sofort lesbar machen, weil dann alle Züge durch Schwefelblei schwarz werden. Sendet der Empfänger einen mit Quecksilberoxydullösung beschriebenen Brief zurück, so muss dieser Brief in Ammoniakliquor getaucht werden, um die Schrift schwarz und lesbar zu machen etc. etc. Die Menge solcher Tinten hat, wie jeder Chemiker sogleich folgern wird, fast keine Grenzen, weil jede Salzlösung, mit der man eine nicht sichtbare Schrift lesbar machen kann, und welche mit einer anderen Salzlösung etc. eine farbige Reaction gibt, dazu zu verwenden steht, und Andere können sich von Chemikern eine Anleitung dazu verschaffen. Will der Chemiker einmal etwas mit einer solchen farblosen Lösung Geschriebenes enträthseln, so wird er stückweise alle Reagentien der Reihe nach anwenden, und er wird früher oder später eins derselben treffen, wodurch die Schrift lesbar wird.

F. Geheimmittel.

1. Runde's *Mittel gegen Keuchhusten*, wovon in der Löwen-Apotheke zu Cöthen ein Glas mit 1/2 Loth desselben für 7 1/2 Sgr. (!) ausgeboten wird, ist nach Wittstein's Untersuchung (Vierteljahresschrift XIX, 52) eine aus 1 Gewichtstheil Herba Lobeliae inflatae mit 10 Gewichtstheilen Weingeist bereitete Tinctur.

2. *Servesta*, ein Haarwaschmittel zur Beförderung und Verschönerung des Haarwuchses von Nitsit kann nach Wittstein (am angef. O. S. 52) selbst und natürlich unverhältnissmässig billiger hergestellt werden, wenn man 1 1/2 Gr. Kupfervitriol, 2 Gr. Zinkvitriol und 10 Gr. kohlensaures Ammoniak in 1/2 Loth Wasser löst, und der Lösung 2 1/2 Loth gelbes Glycerin, 5 Loth Weingeist von 60 Proc. und einige Tropfen Bergamottöl zusetzt.

3. *Esprit des cheveux* von Hutter et C. in Berlin, ein *vegetabilischer Haarbalsam*, ist nach Wittstein (am angef. O. S. 53) eine verdünnte Mixtura oleosa balsamica, deren bräunlich gelbe Farbe von einigen damit geschüttelten Nelken herrührt.

4. *Gichtsalbe* von Blücher in Plagwitz, welche auch bei Brust- und Kreuzschmerzen nützlich seyn soll, ist nach Wittstein (am angef. O. S. 53) ein Gemisch von 2 Theilen Terpenthin und 1 Theil Schiffspech, wovon 4 Loth für 1 Thaler (!) verkauft werden.

5. *Englisches Waschpulver*, wovon im Handel einige Loth schwere Päckchen in buntem Papier zu 1 bis 1 1/2 Sgr. feilgeboten werden, ist nach Reichardt (Archiv der Pharmac. CXCI, 72) gewöhnliche zerkleinerte Soda, von der man anderwärts 1 Pfund für 1 Sgr. kaufen kann.

6. *Englisch Patent-Wasch-Krystall*, ein von Krause in Berlin in den Handel gebrachtes Waschmittel, ist nach A. Aé (Archiv

der Pharmac. CXCII, 162) nichts anderes als entwässerte Soda (Vergl. jedoch „Jahresb. für 1867 S. 412").

7. *Waschmehl*, Königlich-Bairisches privilegirtes, wovon 1 Pfund 5 Sgr. kostet und wovon eine Mischung von 1 Löffel voll mit 1 Maass (oder 1/4 Pfund mit 16 Maass) Wasser an Stelle der Seife und Lauge gebraucht werden soll, ist nach Reichardt (Archiv der Pharmac. CXCI, 72) eine Mischung von gewöhnlicher gepulverter Seife und calcinirter Soda zu gleichen Theilen, die man folglich viel billiger selbst herstellen kann.

8. *Haarbalsam* von Marquart in Leipzig, angeblich das sicherste und vorzüglichste Mittel, um grauem Haar die ursprüngliche Farbe wieder zu geben, die Kopfhaut zu stärken, und zu reinigen, und sich das Haar für Lebenszeit zu erhalten, besteht nach A. Aé (Archiv der Pharmac. CXCII, 162) aus einer Mischung von 10 Theilen Glycerin, 4 Theilen Schwefelmilch, 1 Theil salpetersaurem Bleioxyd und 85 Theilen Wasser, parfümirt mit Zimmet, Nelken, Lavendel etc, und kosten 100 Grammen davon 20 Sgr.!

9. *Pulverine* oder Appert's Klärpulver zum Schönen des Weins ist nach Neubauer (Archiv der Pharmac. CXCIII, 66) nur ein sehr schlechter gepulverter Tischlerleim, von dem das Pfund zu 4 1/2 Fr. angeboten wird, aber sonst nur einen Werth von wenigen Silbergroschen hat.

10. *Potion antiasthmatique* von Aubrée, wovon 6 Flaschen für 50 Francs offerirt werden, ist von Schröppel (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XIX, 398) chemisch untersucht worden und hat derselbe gefunden, dass eine völlig damit übereinstimmende Mixtur erhalten wird, wenn man 1 1/2 Drachma Jodkalium und 10 Gran Lactucarium gallicum in 5 Unzen destillirtem Wasser auflöst, der Lösung 1 Unze Syrupus simplex und 30 Tropfen Spiritus muriatico-aethereus zusetzt und höchstens noch eine Spur Salzsäure hinein bringt. Diese Mixtur würde, 6 Mal genommen, nur 5 bis 6 Franken kosten.

11. *Maikur-Thee.* Unter dem Namen „*May-Cur* oder des ganzen menschlichen Lebens reinigender Thee" ist im Salzburgischen und in Tyrol unter dem Landvolke ein Thee sehr verbreitet, welcher in kleinen Rollen verkauft wird, die davon etwa 4 Loth enthalten und 3 Kreuzer Oesterr. kosten. Leube (Wittstein's Vierteljahresschrift XIX, 592) hat ihn untersucht und darin ein Gemenge von Sennesblättern, Sarsaparilla, Hollunderblüthen, Fenchelsamen, Süssholz, Ringelblumen, Kamillen, blauen Kornblumen und verwittertem Glaubersalz erkannt, in Folge dessen der Preis für dieses Wundermittel ausnahmsweise einmal gerade keinen Wucher involvirt.

12. Eau de Toilette pour rafraichir et adoucir la peau von Lubin gehört zu den in Paris am meisten gebräuchlichen Toilet-

tenwassern und man erhält dasselbe nach Hager (Pharm. Centralhalle XI, 54) ziemlich übereinstimmend, wenn man 84 Grammen Weingeist von 80 Proc., 32 Grmm. Veilchenwurzeltinctur, 16 Grmm. Tolubalsamtinctur, 12 Tropfen Moschustinctur, 12 Grmm. Extrait de Mousseline, 16 Tropfen Lavendelöl, 28 Tropfen Bergamottöl, 1 Tropfen Nelkenöl und 1 Tropfen Ylangylangöl (Jahresb. für 1868 S. 166) vermischt und filtrirt. Als eigenthümlich figurirt mithin in dieser Mischung der Tolubalsam und das Ylangylangöl.

13. *Epilepsiemittel* von Quante ist nach Hager (Pharm. Centralhalle XI, 89) ein Loth rectificirtes Petroleum, gefärbt mit Alkanna und modificirt durch etwas Oleum Cornu Cervi. Dazu gehört ein Thee aus gleichen Theilen Herba Jaceae und Flores Tiliae. Der Preis ist nicht niedriger als 5 Rthlr.!

Andere Epilepsiemittel von Dr. Quante betreffen nach „Hager's Pharm. Centralhalle XI, 150“ nur *Oleum Succini rectificatum*, so wie auch ein *Pulvergemisch* von 0,045 Grmm. Bromkalium, 0,045 Gramm Bromammonium, 0,06 Gramm Zincum valerianicum und 0,62 Grmm. Pulvis rad. Artemisiae.

14. *Peruol* des Dr. Querbach ist, wie Hager (Pharm. Centralhalle XI, 74 und 102) nachweist, nichts Anderes, als *Cinnamein* oder Perubalsamöl (Jahresb. für 1869 S. 142).

Hager (am angef. O. S. 105) weist ferner nach, dass der verstorbene Apotheker Petz in Pest das Cinnamein zu Räucherzwecken auf folgende Weise dargestellt habe: Man vermischt 15 Theile Perubalsam mit 15 Theilen Aether, schüttelt die Mischung mit 10 Theilen einer Natronlauge von 1,32 spec. Gewicht gut durch einander und stellt ruhig, wobei sich dann eine Lösung des Cinnameins in Aether oben auf klar abscheidet, die man abnimmt und durch Verdunsten von Aether befreit. Mit diesem Cinnamein bereitete er dann einen

Liquor fumalis Petzii nach folgendem Recept:

R. Rad. Ireos flor. contus. 60 Grmm.
Seminis Cardam. min. 30 „
Spir. Vini rectificatiss. 1 Litram

Post digestionem per 48 horas liquori filtrato addantur

Olei Bergamottae 30 Grmm.
„ Caryophyllor.
„ Lavandulae
„ Citri *ana* 2,5 „
„ Cinnamomi ceyl.
„ Amygdal. am. aeth. *ana* 6 Gutt.
„ Neroli
„ Rosarum *ana* 40 „
Cinnameini 2 Grmm.

mixta et filtrata serventur.

15. *Galène-Einsprützung* von Schwarzlose ist nach Hager's Untersuchung (Pharmac. Centralhalle XI, 176) eine Mischung von

4,5 Theilen krystallisirtem Bleizucker, 25 Theilen Gummi arabicum, 5 Theilen Tinctura Opii crocati und 65,5 Theilen Wasser. 100 Grammen davon werden zu 2 Rthlr. ausgeboten!

16. *Phosphate de fer soluble* ou *Pyrophate de fer et de Soude de Leras*. (Seul Dépôt à Paris à la Pharmacie, 7, rue de la Feuillade près la banque; Vente en gros: Maison Grimault & C. 45, rue de Richelieu). Diese Specialität von Leras wird in blauen ovalen Glasflaschen, welche 170 C.C. einer farblsen, sauer reagirenden und beim Verdunsten 2,5 Grammen salzartigen Rückstand liefernden Flüssigkeit enthalten, zu 20 Sgr. verkauft. Hager hat dieselbe untersucht und gefunden, dass man sie nach folgender Vorschrift völlig gleich beschaffen und natürlich unverhältnissmässig billiger selbst bereiten kann:

R. Natri pyrophosphorici cryst. 40 Grmm.
Solve leni calore
Aquae destillatae 1500 „
Liquori prorsus refrigerato instilla inter agitationum liquorem frigidum, solvendo paratum e
Ferri sulphurici oxydati humidi 10,5 Grmm.
Aquae destillatae 150 „
Sepone per diem unum et saepius agita, tum inter agitandum sensim admisce
Acidi sulphurici diluti 12 Grmm.
vel q. s. donec liquor coloris expers evaserit. Postrema filtra.

Der hierdurch erzielte Liquor gibt 10 Flaschen à 170 C.C., wie sie Leras in den Handel setzt. — Dass derselbe Flaschen von grünem Glas gewählt hat, ist nach Hager darin begründet, um weissliche Flocken von pyrophosphorsaurem Kalk, welche der Liquor abzusetzen pflegt, dem Auge zu entziehen. Leras wendet also keine reine Materialien an. (Vrgl. Jahresb. für 1865 S. 123).

17. *Tunicare* ist ein Geheimmittel für Photographen, welches bezwecken soll, dass man die Platten nicht zu putzen, poliren oder abzustäuben braucht etc. Nach Schnauss (N. Jahrbuch d. Pharmacie XXXIV, 171) ist das Mittel nur eine verdünnte Lösung von Albumin in Wasser mit etwas Alkohol, und werden davon 160 Cub.-Centimeter für 1 Rthlr. 5 Gr. (!) angeboten.

18. *Cincho-Quinine* ist eine von J. R. Nichols in Boston in den Handel gesetztes und angepriesenes Mittel, welches zufolge einer beigegebenen Broschüre „*The Chemistry of the Cinchona Barks*", welche auch unrichtige geschichtliche Behauptungen involvirt, nicht allein Chinin und Cinchonin, sondern auch Chinidin, Cinchonidin und alle anderen Basen der Chinarinden enthalten soll. Inzwischen hat Wenzell (Americ. Journal of Pharm. 3 Ser. XVIII, 342) dasselbe chemisch untersucht und er hat darin nur 2 Proc. Cinchonin, Cinchonicin und Chinicin, aber weder Chinin noch Chinidin und Cinchonidin gefunden!

Dieses offenbar aus Abfällen von der Chininbereitung hergestellte Präparat besteht aus weissen, zerbrechlichen und fast geschmacklosen Schuppen, welche schwach sauer reagiren, völlig verbrennen, sich in verdünnter Schwefelsäure lösen und damit eine Lösung geben, welche ähnlich wie schwefelsaures Cinchonin schmeckt.

19. Mayer's weisser *Brustsyrup*. Auf die im Jahresberichte für 1868 S. 431 mitgetheilte Erklärung von Dr. Schwand und von Dr. Klose erwiedert Hager (Pharm. Centralhalle XI, 477), dass ein farbloser oder fast farbloser Syrup nicht nach der von den beiden Doctoren attestirten Vorschrift bereitet seyn könne.

20. *Migräne-Pulver* von Dr. Kriebel in Berlin betreffen nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 3) 36 pfuscherartig bereitete Pulver, welche in Berlin von Haus zu Haus mit Gebrauchs-Anweisung zu 2 Rthlr. angepriesen werden, und welche man nach ihrer Untersuchung mit folgendem Recept

R. Chinini sulphurici Grmm. 1,60
Pulv. rad. Rhei „ 0,15
Sacchari albi „ 26,00
m. f. pulv. divide in 36 part. aeq.

in jeder Apotheke regelrecht und für 23 Gr. 7 ₰ machen lassen kann.

21. *Ready-Relief* von Dr. Radway ist eine röthlich gelbe und 70 Grammen betragende Flüssigkeit, womit nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 19) eine Menge Schwindler in den Rheinprovinzen einen bedeutenden Handel treiben, welche 17 Sgr. 6 ₰ kostet, und welche aus 1,4 Grammen Seife, 4 Grammen Ammoniakliquor, 0,4 Gramm. Campher, 0,2 Gramm. Rosmarinöl und 64 Grammen einer Tinctur von spanischem oder Cayennepfeffer besteht. Sie wird gegen Gicht, Rheuma etc. zum Einreiben angepriesen und muss, besonders auf reizbarer Haut, heftige Schmerzen erregen.

22. *Gehörmittel*. Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 35) erinnern zunächst an 3 schon ältere Mittel der Art, nämlich an Robinson's *Gehöröl*, eine Mischung von 5½ Loth Sonnenblumenöl mit $^1/_{70}$ seines Gewichts Campher, $^1/_{160}$ Cajeputöl, $^1/_{700}$ Sassafrasöl und $^1/_{1000}$ Pelargonium- und Bergamotöl, welche 5 ₰ (!) kostet; an Mène-Maurice's *Gehöröl*, eine Mischung von 30 Grammen eines mit Alcanna roth gefärbten Provenceröl, 0,3 Gramm. Campher, 8 Tropfen Zimmetöl und 15 Tropfen Essigäther, welche 2 ₰ (!) kostet, und an Pinter's *Ohrenpillen*, welche 30 Stück erbsengrosse, aus 4 Grammen Mutterpflaster, 2 Grammen Wachs und 0,3 Grammen Campher bereitete Pillen betreffen und für 1 ₰ (!) angepriesen werden. Darauf geben sie die Resultate der Untersuchung eines neuen

23. *Gehöröls* von Brackelmann in Soest an: dasselbe betrifft 50 Grammen eines Gemisches von Sonnenblumenöl und Provenceröl

mit so kleinen Spuren von Cajeputöl, Sassafrasöl, Rosmarinöl und Campher, dass man dieselben kaum durch den Geruch erkennen kann.

24. *Orientalisches Wasser* von Dr. Walker in London gegen Gicht, Rheuma, Schwäche, Lähmungen etc. etc. hat nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 44) London eben so wenig gesehen wie daselbst ein Dr. Walker existirt, sondern es wird in Berlin fabricirt, und ist ein schwaches „Eau de Cologne", versetzt mit 10 Proc. Essigsäure und $1^1/_2$ Proc. essigsaurem Ammoniak, vorwiegend mit Moschus parfümirt. Der bei der Verfertigung gemachte Zusatz von Ammoniakliquor verfehlt also ganz den damit offenbar beabsichtigten Zweck. Die Mischung kostet $12^1/_2$ Gr. pro $4^1/_2$ Loth!

25. *Eau de Capille*, ein Haarfärbemittel von Kamprath & Schwarze in Leipzig, betrifft nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 58) für 20 Gr. etwa 120 Grammen einer Flüssigkeit, welche in der Ruhe einen grauen Bodensatz bildet, und ursprünglich eine Lösung und Mischung von 16 Grammen Glycerin, 8 Grammen unterschwefligsaurem Natron, 1 Gramm Bleizucker und 2 Grammen Schwefelmilch mit 130 Grammen Wasser gewesen ist, sich dann aber unvermeidlich zersetzt hatte.

26. *Haarfärbewasser* (keine grauen Haare mehr!) von Richter in Berlin ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 67) ein 227 Grammen betragendes Giftgemisch von 14,5 Grammen Bleizucker, 45 Grammen Glycerin und 168 Grammen Wasser inclusive 20 Proc. Alkohol.

27. Brumby's *Magenwasser*, erfunden vom Leibmedicus Dr. Krebs, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 98) ein gut schmeckender klarer brauner Liqueur mit Zucker, dem ein Auszug aus wenig Kalmus, Ingber und etwas mehr Anis zugesetzt worden ist.

28. *Reiner echter Edel-Enzian-Wurzensaft* von Gebrüder Hagspiel in Oberstaufen ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 99) ein wasserklarer, farbloser und fuselhaltiger Schnaps, dargestellt durch Destillation von fuseligem Branntwein mit Spiritus und der Enzianpflanze.

29. *Flechtenkapseln* von Dr. Berkeley werden nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 114) von Gebrüder Berendsohn, Dr. M. Jaffé und Prof. Ericson in Hamburg verfertigt, und sie betreffen neben einer Theerseife mit Theer gefüllte Leimkapseln, von denen 30 Stück zu 1, 65 Stück zu 2 und 100 Stück zu 3 Thaler (!) angeboten werden. Beigegeben wird eine specielle Anweisung für den Gebrauch und für die inne zu haltende Diät.

30. *Lebensschmiere* von Egelkraut ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 124) ein Gemisch von $3^1/_2$ Loth

Mohnöl mit einer Spur Campher, einigen Tropfen Thymianöl und etwas Petroleum.

31. *Gichtbalsam* (Renköl, Reck, Treck) vom Apotheker Radig ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 124) ein mit Birkentheer geschütteltes Gemisch von Rüböl und Kiehnöl.

32. *Blutreinigungsthee*, antiarthritischer-antirheumatischer, nach Vorschrift eines Arztes vom Apotheker Wilhelm ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 147) eine Mischung von

Sennesblättern, Sarsaparillwurzeln,
Süssholz, Bittersüssstengeln,
Queckenwurzeln, Rothem Sandelholz

zerschnitten und zu gleichen Theilen mit einander vermischt.

33. *Ricord-Tinctur* von Schwarzlose in Berlin gegen veraltete syphilitische Ausschläge etc. ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 164) keine Tinctur, sondern ein weisslich graues, im Innern gelbes, ranzig riechendes Salbengemisch von gelbem Wachs, Fett und Provençeröl.

34. *Pastilles nutritives* des Apothekers 1. Kl. Meissner in Berlin bestehen über die Hälfte im Gewicht aus Kartoffelstärke, ferner aus Zucker, doppelt kohlensaurem Natron und sehr wenig von einem extractartigen Körper, vielleicht von der Berberitze oder Ratanhia. Schädlich sind sie nicht, aber was nützen sie gegenüber den Anpreisungen und Kosten? Die beigegebene Anweisung zum Gebrauch besagt, dass Duflos (früher in Breslau, jetzt in Annaberg) sie empfohlen habe; aber dieses ist erlogen.

35. *Gicht-* und *Rheumatismus-Spiritus* von Dr. Hoffmann (echt nur von G. Poenicke in Leipzig für 1 ₰ zu beziehen) wird nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 179 und 186) durch Vermischung von 9 Theilen Petroleumäther und 1 Th. französischen Terpenthinöl erhalten. Diese Mischung dient jedoch nur zum Einreiben und daneben werden zum Einnehmen die eigentlichen Tropfen gegeben, und diese sind ein mit einem künstlichen Cherrywein bereiteter Vinum Colchici, der also alle Aufmerksamkeit erheischt. Schädler hat diese Nachweisung bestätigt.

35. 36. *Kraftgries* von Timpe in Magdeburg ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 226) ein grobpulveriges Gemisch von circa 35 Proc. Farinzucker, 30 bis 35 Proc. Griesmehl, 10 Proc. Stärke, 10 bis 15 Proc. Nourtouak (Jahresb. für 1865 S. 87) und 5 Proc. Cacao. Unterscheidet sich von dem sog. *Racahout des Arabes* durch weniger Cacao, schmeckt sehr angenehm, hat aber keine Vorzüge vor dem Gries, Zwieback, Hafergrütze und dergl., zumal 7 Loth davon für 4 Sgr. verkauft werden. Dr. Gompertz in Cöln hat demselben ein tadelnswerthes Attest beigegeben!

37. *Peine Water* von Dr. Belfer (Fabrik und alleiniges Versandt-Depot F. Döllinger, Nachf. C. Gorgas in Berlin) gegen übelriechenden Fussschweiss ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 234) eine 7 1/2 Loth betreffende wasserhelle Flüssigkeit, eine filtrirte und mit Spiritus versetzte Lösung von Chlorkalk, welche frisch nützen kann, wenn dieselbe nur nicht 10 Sgr. (!) kostete; aber bald nichts mehr nützt, weil sich der Alkohol mit der unterchlorigen Säure verwandelt.

Ein zweckmässiges Mittel der Art, namentlich für Soldaten auf Märschen, ist nach H. & J. eine sehr verdünnte Lösung von Alaun.

38. *Davidsthee*, echter Karolinenthaler, gegen chronischen Katarrh, Tuberculose etc. ist nach Selle (Industrieblätter VII, 267) ein Gemisch von Herba Marrubii, Flores Millefolii, Hb. Centaurii min. und Hb. Hederae terrestris im zerschnittenen Zustande.

39. *Berliner Balsam* bei Böhm in Berlin für Wunden aller Art, Flechten, Geschwüre, Frostbeulen etc. ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 291) nur ein unreines, viel Kalk, Salzsäure etc. enthaltendes Glycerin, wovon 4 Loth zu 15 Gr. (!) angepriesen werden.

40. *Cedern-Essenz* von Sommer, ein Schutz-, Regenerations-, Heil- und Verdauungsmittel, zu kaufen bei Horn in Berlin, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 299) eine Art Daubitz'schen Schnaps, bereitet aus Sennesblättern, Safran, Rhabarber, Bitterklee, Spuren von Gewürzen (aber keiner Aloe). Cedernharz enthält die Essenz nicht, und ist es fraglich, ob die Ceder dabei irgend eine Rolle spielt.

41. *Hymettin-Injection* gegen Ausflüsse der Harnröhre, zu kaufen für 1 Rthl. 10 Gr. (!) bei Dreifuss, Fleck, Boellert, Lambelet und Levin in Berlin, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 310) eine 220 Grammen wägende milchige und nur halbdurchsichtige Flüssigkeit, welche 7,5 Grammen Honig und 2,5 Grammen Zinkvitriol enthält und mit verschiedenen Stoffen parfümirt ist.

42. *Helungkiang's arabisches und asiatisches Thierheilpulver*, dessen Verkäufer die Apotheker Bittner in Gloggnitz und Wilhelm in Neukirchen sind, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 347) eine Mischung der Pulver von 10 Theilen Enzian mit wenig Wermuth, 6 Theilen Glaubersalz, 2 Theilen Mergel und 2 Theilen Schwefel.

43. *Gehörmittel* von Dr. Seydler für 3 Thaler (!) betrifft nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 363) ein Fläschchen mit 7/8 Loth eines durch Alcanna rothgefärbten, mit Campher

und Cajeputöl parfümirten und mit Mohnöl versetzten Provenceröl, sehr sauber verpackt in ein Holzkästchen mit campherhaltiger Wollwatte.

44. *Kräuterthee*, Karpatischer, von A. Mervay in Pest, gegen Husten, Heiserkeit, Schwindsucht etc., besteht nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 386) aus 2 Theilen Marrubium vulgare, 2 Theilen Cistus Helianthemum und 1 Theil Süssholz, schlecht präparirt.

45. *Vitaline* oder *Extrait d'herbes aromatique*, ein Mittel für Kopfhaut und Haare, ist nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 394) eine dem Balsamum Vitae Hoffmanni fast gleiche Mischung mit einem Zusatz von 1 Proc. Gerbsäure. 6 Loth davon kosten 15 Gr.

46. *Schwindsuchtsmittel.* Nach Hager & Jacobsen (Industrieblätter VII, 394) kann man bei Kunert in Berlin für 1 Rthlr. eine gedruckte Anweisung kaufen, wie man die Schwindsucht selbst sicher heilen kann. Es wird darin der Rath ertheilt, entweder eine Leberthrancur oder eine Theerwassercur oder, um am schnellsten (in 6 Wochen) zum Ziele zu gelangen, eine Urincur (tägliches Trinken des eignen frischen Harns) zu gebrauchen, und daneben ein Gemisch aus 1 Flasche Braunbier mit 4 bis 5 Esslöffel voll Honig, ferner eine Bierabkochung von Lungenkraut, Huflattig und Ehrenpreis (von jedem für 1 Sgr.) trinken. — Darin besteht also eine neue Art von Geheimnissschwindel!

III. Toxicologie.

Von

Dr. A. Husemann,
Professor der Chemie und Physik in Chur.

A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Bandlin, O., die Gifte und ihre Gegengifte. 2. Band. Basel. Richter. gr. 8. IX und 242 p.
2. Schwarzkopf, A. v., Handbuch der Pharmakognosie u. Pharmakologie f. Aerzte, Studirende der Medicin u. Pharmacie, Apotheker u. Droguisten bearb. 1. Thl. a. u. d. T.: Die Arzneimittel aus dem unorganischen Naturreiche, ihre Fundorte, physikal. u. chem. Eigenschaften, Bereitungsarten, physiolog. Wirkgn. u. therapeut. Anwendung. Leipzig. C. F. Winter. 8. XII u. 552 p.
3. Nothnagel, H., Handbuch der Arzneimittellehre. Berlin. A. Hirschwald. 8. XII u. 711 p.
4. Molina, A., trattato di materia medica. Vol. I. Parma. Tipogr. Gratioli 8. 884 p.
5. Riley, J. C., a compend on materia medica and therapeutics for the use of students. Philadelphia. Lippincott & Co. 1869. 8. 370 p.
6. Werber, W. J. A., Leerboek der bijzondere geueesmiddelleer. In 't Nederduitsch vertaald door M. Meijers. Tiel, H. C. A. Campagne. 8. XVI, 437 en XLIII bl.
7. Husemann, A. u. Th., die Pflanzenstoffe in chemischer, physiolog. u. pharmakologischer u. toxikologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker u. Pharmakologen. 3. u. 4. Lfg. Berlin. Springer's Verl.
8. Baillon, H., programme des cours d'histoire naturelle médicale. 2. partie: étude spéciale des plantes employées en médicine. Paris. Savy.
9. Rogers, James, on the present state of therapeutics. With some suggestions for placing it upon a more scientific basis. Churchill. 8. XVI u. 282 p.
10. Napheys, G. H., modern therapeutics. A compendium of recents formulae and specific therapeutical directions. Philadelphia, 1870. 8. 390 p.
11. Diegelmann, A., Uebersicht der Arzneimittel. Ein Hilfsb. f. Studirende sowohl als prakt. Aerzte. 6. Aufl. Wien. Gerold. gr. 16. VI u. 290 p.
12. Knebusch, Th., die wichtigsten Regeln der allgemeinen u. speciellen Receptirkunde f. Aerzte. 2. mit besond. Berücksicht. des Grammen-Gewichts bearb. Aufl. Erlangen. Enke. 12. X u. 96 p.
13. Waldenburg, L., u. C. Simon, Handbuch der allgemeinen u. speciellen Arzneiverordnungslehre. Mit besond. Berücksicht. der neuesten Arzneimittel u. der neuesten Pharmacopoeen bearb. 7. neu bearb. Aufl. der Arzneiverordnungslehre von Posner u. Simon. Berlin. Aug. Hirschwald. 8. IX u. 779 p.
14. Milne, Alex., posological tables; being a tabular arrangement of the medicines contained in the British pharmacopoeia, with dose, action, and form of administration. Containing also an appendix on poisons. Livingstone (Edinburg). Hardwicke. 32. 71 p.

15. Reveil, O., formolario ragionato dei medicamenti nuovi delle medicature recenti seguito da nozioni dell' aeroterapia, idroterapia, elettroterapia, cinesiterapia ed idrologia medica. Prima versione italiana con annotazioni sulla ultima edizione francese, con 48 fig. nel testo, di Raffaele Zarlonga. Napoli, Gius. Marghieri editore. 12. XXIV u. 676 p.
16. Planchon, G., considérations générales sur la matière médicale. Paris, imp. Cusset et Co. 8. 10 p.
17. The Prescriber's epitome of the British Pharmacopoeia on 1867. By a Surgeon. Silverlock. 18. 72 p.
18. Wood, G. B., and F. Bache, the dispensatory of the United States. Enlarged edit. Philadelphia. Lippincott & Co. 8. XII u. 1810 p.
19. Hand-Atlas sämmtlicher medicinisch-pharmaceutischer Gewächse oder naturgetreue Abbildgn. u. Beschreibgn. der officinellen Pflanzen in den Lehrbüchern d. Arzneimittellehre v. Buchheim, Clarus, Oesterlen etc. u. m. Berücksicht. aller officiell eingeführten Pharmacopöen f. Pharmaceuten, Mediciner u. Droguisten bearb. von e. Vereine Gelehrter. 4. Aufl. compl. in 30 Lfgn. Jena. Mauke.
20. Linke, J. R., Atlas der Giftpflanzen od. Abbildung u. Beschreibg. der den Menschen u. Thieren schädl. Pflanzen. Mit 15 Kpfrtaf. 2. Aufl. 1. Lfg. Leipzig. Baensch. 4.
21. Ascherson, Deutschlands Giftgewächse. Für Jedermann, besonders für Stadt- u. Landschulen in allgemein fasslicher Weise dargestellt. Mit 72 nach der Natur gezeichn. u. color. Abbildgn. Berlin. Wolf Peiser. 4.
22. Map of the geographical distribution of the medicinal substances contained in the British pharmacopoeia of 1867. By a lecturer on materia medica. London. Churchill.
23. Annuaire de thérapeutique, de matière médicale, de pharmacie et de toxicologie pour 1870, contenant le résumé des travaux thérapeutiques et toxicologiques publiés en 1869 et les formules des médicaments nouveaux, suivi d'un mémoire sur la goutte; par A. Bouchardat. 30e année. Paris; Germer Baillière. 18. 396 p.
24. The Practitioner, a monthly journal of therapeutics. Edit. by Francis E. Anstie. Vol. IV & V. Jan. Juni. Juli—Dec. 1870. London. Macmillan.

B. Einzelne Gifte und Arzneimittel.

1. Lender, C., Sauerstoff und Ozonsauerstoff nebst ihrer Anwendung bei Verwundeten. Nach e. im Berliner Inhalatorium gehaltenen Vortrage. Berlin. Seehagen. 8. 32 p.
2. Gruhn, Otto Ludwig (Bucharest). Ueber Mineralsäurevergiftungen. Berlin. 8. 32 p.
3. Levi, Alberto, intorno all' azione specifica del cloro sui corpuscoli. Padova, tip. Seitz. 8. 15 p.
4. Prêterre, A., Le protoxyde d'azote. Application aux opérations chirurgical et particulièrement à l'extraction des dents sans douleurs. 2ème édit. rév. et augm. Paris, chez l'auteur. 8. 84 p.
5. La Bate (de), des anesthésiques en général et du protoxyde d'azote en particulier. Poitiers, Oudin. 8. 19 p.
6. Schimpff, Herm., Ueber die Phosphor-Vergiftung und die Wirkung des Terpenthins als Gegengift. 8. 43 p.
7. Verardini, P., della silicina contro le tifoidee nell'uomo e studi intorno questa malattia. Bologna. 4. 46 p.
8. Chrestien, A. T., de l'éfficacité de l'or et de ses diverses préparations pharmaceutiques contre la syphilis et la scrofule. Montpellier. 26 p.
9. Lusanna, Filippo, annotazioni pratiche e fisiologiche sull'azione sterilizzante dei preparati mercuriali. Padova, tip. Prosperini. 8. 16 p.
10. Bial, Malwin, Die chronische Bleiintoxication. Berlin. 8. 32 p.

11. Lafont, étude sur le tremblement saturnin. Paris. Delahaye.
12. Reinveillier, A., hygiène publique. Empoisonnement des eaux potables par le plomb. Paris. Dentu.
13. Beneke, F. W., zur Würdigung des phosphorsauren Kalkes in physiolog. u. therapeut. Beziehung. Marburg, Elwert. gr. 8. 48 p.
14. Dusart, L., recherches expérimentales sur le rôle physiologique et thérapeutique du phosphate de chaux. Paris. Delahaye. 12.
15. Laborde, J. P., recherches expérimentales sur l'action physiologique et thérapeutique des composés de potassium et du bromure de potassium en particulier. Paris. Delahaye. 30 p.
16. Bergeret, du chlorure du sodium. Etude biologique, nosologique et hygiènique. Lyon, impr. Vingtrinier. 8. 37 p.
17. Méhu, C., de l'emploi de l'hypochlorite de soude dans le traitement externe des malades atteints d'affections saturnines. Paris, imp. Hennuyer. 8. 5 p.
18. Simpson, J. Y., history of modern anaesthetics: a second letter to Dr. Jacob Bigelow. London. Hamilton. 8. 15 p.
19. Sédillot, C., discours prononcé à la société de médecine de Strasbourg dans la discussion relative à l'anesthésie chloroformique. Strasbourg. Treuttel & Würtz. 23 p.
20. Herrgott, F. J., des accidents dans la chloroformisation. Strasbourg. Derivaux. 8. 20 p.
21. Squarey, Charles, on the administration of chloroform and nitrous oxide. Walton. 8. 44 p.
22. Rosebrugh, A. M., chloroform, and a new method of administering it. New York, 1869. 18. 32 p.
23. Waldie, D., the true story of the introduction of chloroform into anaesthetics. London. Simpkin.
24. Scoutetten, Du chloral. Résumé de son histoire chimique et thérapeutique. Paris. imp. Bonaventure. 48 p.
25. Lebaigue, M., Observations sur la préparation, les propriétés physiques et chimiques du chloral et de ses composés. Paris. imp. Renou et M. 13 p.
26. Rupstein, F., Das Chloralhydrat. Eine krit. Zusammenstellung der in der Literatur veröffentlichten und in den Göttinger Kliniken gemachten therapeutischen Erfahrungen mit Hinblick auf die seine Wirkung begleitenden physiologischen Erscheinungen. Göttingen. 8. 29 p.
27. Porta, Luigi, Dell' amministrazione del cloralio. Estratto dalla Memorie del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere. Folio. 40 p.
28. Danion, L. M., Quelques recherches expérimentales sur l'acide phénique. Strasbourg, 1869. 4. 44 p.
29. Lorenzutti, Lorenzo, Dell' acido fenico nella cura delle febbre periodiche. Lettera al Coletti. Padova, 1869. Tip. Prosperini. 8. 10 p.
30. Ummethun, J., Experimentelle Beiträge zur Toxikologie des Kreosot und der Carbolsäure. Göttingen, Dieterich'sche Universitäts-Buchdr. 8. 20 p.
31. Magnes Lahens, note sur la liqueur et l'eau de goudron Guyot. Toulouse, imp. Rouget frères et Delahaut. 8. 8 p.
32. Tarrade, A., des principaux champignons comestibles et vénéneux de la flore limousine, suivi d'un précis des moyens à employer dans les cas d'empoisonnement par les champignons. Paris, Baillière et fils.
33. Mainguy, A., étude sur l'empoisonnement par les champignons. Paris. G. Baillière.
34. Holmes, Ch. L., études expérimentales sur le mode d'action de l'ergot de seigle. Paris, Masson & fils. 96 p.
35. Speyer, Carl, Beiträge zu dem gerichtlich chemischen Nachweise des Colchicins in thierischen Geweben und Flüssigkeiten. Dorpat. 46 p.
36. Jüdell, Gust., Ueber das Verhalten der Gallussäure und Pyrogallussäure im Organismus. Göttingen, 1869. 8. 17 p.

37. Pecholier, G., étude sur l'empoisonnement par les semences du ricin. Paris, Asselin.
38. Franchini, G. B., Sulla digitale purpurea. Riflesioni. Torino, Tipogr. Bottero. 8. 20 p.
39. Blatin, A., recherches physiologiques et cliniques sur la nicotine et le tabac, précédées d'une introduction sur la méthode expérimentale en thérapeutique. Paris, G. Baillière.
40. Kopff, Alb., De la nicotine. Thèse. Strasbourg, 1869. 4. 57 p.
41. Laurent, Ch., de l'hyoscyamine et de la daturine, études physiologiques, applications thérapeutiques. Paris, Delahaye.
42. Lund, H., Arnica, en pharmacologisk-therapeutisk Undersøgelse angaaende Spørgsmaalet: hvorledes findes videnskabeligt bestemte, paalidelige Indicationer for dette Mittels Anvendelse i Sygdomstilfaelde? Reitzel. 8. 200 Sider.
43. Gimbert, l'eucalyptus globulus, son importance en agriculture, en hygiène et en médecine. Paris, Delahaye. 8. 36 p.
44. Koch, Karl, Versuche über den chemischen Nachweis des Curarins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Dorpat. 8. 60 p.
45. Brugnoli, G., alcune nuove osservazioni sull' uso terapeutico della noce vomica in alcune nevrosi della vita organica. Bologna. 4. 22 p.
46. Ebner, Heinr., Ueber die Wirkung der Apnoë bei Strychninvergiftung. Giessen. 8. 19 p.
47. Block, W., Ueber den Einfluss des salzsauren Chinin und des salpetersauren Kali auf Temperatur u. Herzaction. Göttingen. Diss. 8. 29 p.
48. Sédan, Fried. Aug., Etude expérimentale sur la propriété antiseptique du sulfate de la quinine et sur les divers modes d'administration de ce médicament. Strasbourg, 1869. 36 p.
49. Johannsen, Casimir, Beiträge zur Kenntniss der Cinchoninresorption. Dorpat. 57 p.
50. Schmemann, Bernh., Beiträge zu dem gerichtlich-chemischen Nachweis des Codeïns, Thebaïns, Papaverins und Narceïns in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Dorpat. 8. 77 p.
51. Sichting, O., Therapeutische Wirkung des Papaverins und Narceïns. Bonn, 1869.
52. Elben, Rud., Ueber den therapeutischen Werth des Papaverins. Tübingen. 8. 48 p.
53. Foucher, L., recherches sur le Mytilus edulis, sa composition chimique, ses propriétés thérapeutiques et son emploi dans certaines affections subaiguës et chroniques des voies respiratoires, dans les maladies lymphatiques et scrophuleuses etc. 4e edit. Orléans, impr. Colas. 6. 16 p.
54. Silva, H., observations sur la pathologie, la thérapeutique et la récolte des sangsues. Paris, imp. Alcan-Lévy. 8. 16 p.
55. Kaleniczenko, J. de, notes sur la propylamine et les produits organiques qui la contiennent, huile et extrait de foie de morue, et de leur utilité comparative en médecine. Paris, J. B. Baillière et fils. 8. 82 p.
56. Buchheim und Loos, Ueber die pharmacologische Gruppe des Curarins. Giessen. 4. 73 p. (Sep.-Abdr.).
57. Buchheim und Eisenmenger, Ueber den Einfluss einiger Gifte auf die Zuckungscurve des Froschmuskels. ebendas. 4. 73 p. (Sep.-Abdr.)

---

a. Unorganische Gifte und Arzneimittel.

1. Chlor.

Eine *Vergiftung durch Inhalation von Chlorgas* mit tödlichem Ausgange, welche von Cameron (Dubl. Quart. Journ. Febr. p. 116) berichtet wird, bietet sowohl in ätiologischer Beziehung als hin-

sichtlich des Befundes Interresse. Sie ereignete sich auf einem kleinen Schiffe, dessen Ladung theilweise aus sog. Saltcake (schwefelsaurem Natron), theilweise aus Chlorkalk bestand, das letztere befand sich in Fässern, die auf dem schwefelsauren Natron, das direct in den Schiffsraum gepackt war, lagerten. Ob veranlasst durch das Verpacken des ersteren in heissem Zustande, wie das häufig vorkommt, oder durch Eindringen von Wasser in die Fässer, barsten die letzteren und die daraus hervortretenden Chlordämpfe tödteten in dem Schlafraume einen Matrosen, während zwei andere dadurch in einen comatösen Zustand versetzt wurden. Obschon in der Vorderkajüte Heizung stattgefunden hatte, konnte doch an eine Erstickung durch Kohlendunst nicht gedacht werden. Die Obduction des verstorbenen Matrosen ergab 30 Stunden nach dem Tode: Blässe des Gesichtes, Pupillenerweiterung, Ausfliessen weissen Schaumes aus Mund und Nase, weisse Färbung und geringe Schwellung von Lippen, Zunge und Zahnfleisch, an welchen Theilen stellenweise das Epithel abgestossen war, starke Füllung der tieferen Halsvenen, nicht übermässige Hyperämie der Lungen, Anfüllung der Bronchien mit blutigem Schaum, Entzündung der Luftröhre, Blutüberfüllung des venösen Systems im Körperinnern, sowie der rechten Herzhälfte, während die linke leer war, ferner des Schädeldaches und der Hirnsinus bei mässiger Hyperämie des Hirns und der Hirnhäute und Integrität der sonstigen Organe. Die Einführung einer elastischen Röhre in die Trachea brachte beim Drucke auf die Brust eine schwach nach Chlor riechende Flüssigkeit zu Tage, während deutlicher Chlorgeruch im Gehirne bei Eröffnung der Ventrikel sich entwickelte, dagegen keiner bei Eröffnung der Bauchhöhle. Der Verstorbene fand sich nicht an seinem Schlafplatze, sondern war vermuthlich während der Einwirkung des Gases erwacht, aufgestanden und hatte erbrochen.

2. Brom.

Die Frage, *welcher Component der Bromüre deren Wirksamkeit* bedinge, glaubt Decaisne (Compte rend. LXX. 17. p. 947) für die therapeutische Action dahin beantworten zu müssen, dass dies das Brom sei. Bromnatrium hat dieselben Effecte in gleichen oder etwas höheren Dosen bei Epilepsie und Hysterie, wird aber leichter und länger vertragen als Bromkalium und erregt nicht wie dieses Kolik und Diarrhoe, sondern Obstipation und Durst.

Bromkalium. — Auf die *Gefahren grosser Dosen Bromkalium,* wie solche von verschiedenen Aerzten nicht selten in Anwendung gezogen werden, lenkt neuerdings Vulpian (vgl. Gaz. des Hôpit. 24. p. 93) auf Grund einiger Beobachtungen in der Salpétrière die Aufmerksamkeit. Bei einer an Neuralgia ischiadica und cruralis leidenden Frau, wo die Opiaceen keine Schmerzlinderung und Schlaf gebracht hatten, verordnete Vulpian anfangs 4 Grm., später 6 und endlich 8 Grm. Bromkalium; nachdem diese letztere Dosis fünf Tage lang angewendet war, stellte sich plötzlich Schmerz und Röthung im

Halse und eine solche Schwäche ein, dass sie weder stehen noch sitzen konnte, zugleich gingen die Fäces unwillkührlich ab, und dieser Zustand dauerte trotz Aussetzen des Mittels und Verordnung von Strychnin vier Tage lang fort. In einem zweiten Falle erhielt eine an Chorea leidende 63j. Frau ebenfalls Bromkalium in steigender Dosis (4, 6, 8 und 10 Grm., letztere Gabe am 8. Tage der Behandlung) und bekam sofort nach der Dosis von 10 Grm. dieselben Erscheinungen, doch soll hier trotz der Strychninbehandlung die Wiederherstellung der Kräfte nicht ganz wieder zu Stande gekommen sein. Eine halbseitig gelähmte Kranke erhielt gegen Schmerzen in der paralysirten Extremität anfangs 3, später 4 Grm. und nach 5 Wochen anfangs 6, später 8 Grm.; nachdem sie letztere Gabe 5 Tage gebraucht, trat auch hier ein einige Tage nach Aussetzen des Mittels spontan verschwindender Schwächezustand ein. Noch ein vierter derartiger Fall gelangte zur Beobachtung Vulpian's. Brown-Séquard (ebendaselbst) hat analoge Erscheinungen schon nach 4 Grm. eintreten sehen, während in anderen Fällen, besonders bei Schlaflosigkeit 12 Grm. ohne Nachtheil genommen wurden.

Vor allzu grossen Dosen warnt in gleicher Weise auch Whitehead (Americ. Journ. med. Sc. Oct. p. 381), weil solche, wie er bei Versuchen von Mäusen constatirte, Hyperämie in der Schädelhöhlen bedingen können während nur kleine Gaben zur Gefässverengung führen, wie solche mit Unrecht als die Wirkung des Mittels im Allgemeinen bezeichnet worden ist.

Elimination der Bromüre. — Nach Namias (Compt. rend. LXX. 16. p. 882) wird *Bromkalium* nicht allein durch den Urin, sondern auch durch den Speichel eliminirt. Bei einem Kranken, der während einer Bromkaliumcur starb, fand sich Bromkalium in Blut, Gehirn, Rückenmark, Leber, Lungen u. s. w. *Bromeisen* wird nicht als solches eliminirt; im Harn findet sich rasch viel Brom, aber nur äusserst wenig Eisen, das im Organismus zurückgehalten zu werden scheint.

3. Stickstoff.

Ammoniaksalze. — Rabuteau (Compt. rend. LXX. 25. p. 1256) gibt an, dass nur diejenigen Ammoniakverbindungen schweisstreibend wirken, aus denen im Blute leicht Ammoniak frei wird, das dann durch die Haut seine Elimination findet, so vor Allen das Carbonat und die pflanzensauren Salze, die im Blut zu Carbonat werden. Salmiak wirkt dagegen nach Rabuteau nicht schweisstreibend, weil es sich nicht spaltet, sondern fast total als solches im Urin wieder erscheint.

Stickoxydul. — Bekanntlich wird dem Stickoxydul als Anästheticum besonders nachgerühmt, dass das Erwachen aus der Narkose sehr rasch geschehe und Störungen des Bewusstseins und der Intelligenz nicht nachblieben. Neuerdings will aber T. Gaillard Thomas in New York (N. Y. med. Gaz. Jan. 8) im dortigen Bellevue-

Hospital zwei Fälle von Coma beobachtet haben, welche direct der Inhalation, die von amerikanischen Dentisten ausgeführt war, zugeschrieben werden. Der Zustand dauerte in einem Falle 4 Tage, schwand übrigens in beiden ohne Behandlung. Es ist zu vermuthen, dass hierbei der Gebrauch nicht reinen Gases mitgewirkt habe, wenigstens versichert E. Holden (Amer. Journ. of med. Sc. July. p. 61), das reine Gas häufig bei Personen angewendet zu haben, welche nach unreinem Gase heftiges Kopfweh, Suffocationsgefühle und Krämpfe bekommen hatten. Namentlich hebt Letzterer hervor, dass das in Kautschukballons aufbewahrte Gas sehr stark an Wirksamkeit einbüsse. Holden sah übrigens wiederholt bei Hysterischen und Epileptischen Krämpfe durch Stickoxydul eintreten, entweder vor dem Schwinden oder kurz vor dem Wiedereintritt des Bewusstseins, bisweilen auch in den ersten Stunden nach der Narkose. Nach ihm bedingt das Gas Tendenz zu Blutungen an verletzten Körperstellen, und kann deshalb bei Lungenkranken, die an Blutspeien leiden, leicht zu solchem Veranlassung geben. Die Thatsache, dass nur ein Gemenge des Gases mit atmosphärischer Luft, nicht das reine Gas zu rauschähnlichen Zufällen mit gesteigerter Heiterkeit führt, wird, wie von Holden, so auch von Jeannel (Journ. de méd. de Bordeaux. Févr. p. 55) aufs Neue constatirt.

Salpetersäure. — Ein in St. Matthews Infirmary zu Bethnal Green von E. Adams behandelter Fall von Selbstvergiftung mit Salpetersäure ist dadurch von Interesse, dass auf eine Dosis von mindestens 1/2 Unze concentrirter Salpetersäure und 1 Unze verdünnter Säure Genesung erfolgte. Die Erscheinungen waren im Wesentlichen die der Intoxicationen mit Mineralsäuren (Collapsus bei intensiven Magenschmerzen, Blutbrechen), jedoch von der gewöhnlichen Form der Salpetersäurewirkung dadurch abweichend, dass weder das Erbrochene noch Zahnfleisch und Lippen eine gelbe Färbung hatten. In den ersten fünf Tagen bestand Obstipation und auch in den folgenden fünf Tagen trat kein Stuhlgang ein, Blut und Membranen aus der Speiseröhre wurden noch am 8. und 12. Tage erbrochen. Nach viermonatlicher Behandlung blieb nur eine Verengerung der Speiseröhre zurück, die von Zeit zu Zeit die Einführung einer Schlundsonde nöthig machte; im Uebrigen war das Befinden normal (Lancet, Apr. 16. p. 549). Eine Selbstvergiftung einer Frau mit Salpetersäure mit tödlichem Ausgange am zweiten Tage, wobei die Farbe der Lippen und des Kinns die Diagnose sicherten, findet sich kurz erwähnt in Pharmac. Journ. and Transact. Dec. 8. p. 456.

4. Phosphor.

Zur Theorie der acuten Phosphorvergiftung. — Bereits im Jahrg. 1865. d. Ber. 2. Abth. S. 218 hat Th. Husemann darauf hingewiesen, dass das Resultat der Versuche von Munk und Leyden, wonach die Injection von Phosphoröl in die Drosselader nicht die Erscheinungen der Phosphorintoxication, sondern Entzündung der

Bronchien und Lunge bedinge, in keiner Weise gegen die Ansicht, dass der Phosphor als solcher resorbirt werde und als solcher seine Wirkung äussere, verwerthet werden dürfte, weil es sich hier um Embolie der Lungencapillaren und Oxydation des Phosphors in den Lungen handle, also die gewöhnlichen Verhältnisse der Phosphorvergiftung nicht gegeben seien. Hermann und Brunner (Arch. für die ges. Physiol. III. 1. p. 1.) haben nun experimentell gezeigt, dass, wenn man das Phosphoröl *emulgirt* in die Drosselader bringt, so dass Embolie der Lungencapillaren nicht stattfinden kann, jene bronchialen und pulmonalen Entzündungserscheinungen ausbleiben, der Tod viel später eintritt und bei der Section die characteristischen fettigen Degenerationen sich finden.

In einer grösseren Arbeit über acute Phosphorvergiftung und acute Leberatrophie, die von O. Schultzen und L. Riess in den Annalen des Charité Bd. XV zuerst veröffentlicht wurde und deren Kenntniss wir der gütigen Uebersendung eines Seperatabdruckes der Herren Verfasser verdanken, werden zwar hauptsächlich die Unterschiede der unter dem Namen der acuten Leberatrophie von Rokitansky und Frerichs characterisirten Leberaffection und des Phosphorismus acutus, welche für den Leserkreis dieser Berichte kein besonderes Interesse haben, dargelegt, doch findet sich darin nicht nur eine Anzahl von Phosphorvergiftungsfällen aus der Frerich'schen Klinik, wodurch die Kasuistik der betreffenden Intoxication erheblich bereichert wird, sondern auch verschiedene für die Theorie des Phosphorismus acutus wichtige thatsächliche Momente. Schultzen und Riess weisen nach, dass der Stoffwechsel bei der Phosphorvergiftung eine tief eingreifende und specifische Veränderung erfährt, die offenbar im Zusammenhange mit dem pathologisch-anatomischen Befunde steht und bei der es sich im Wesentlichen um eine unvollkommne Verbrennung der stickstoffhaltigen sowohl als der stickstofffreien Substanzen handelt, indem, sobald erhebliche Intoxicationserscheinungen sich geltend machen, der Harnstoffgehalt erheblich sinkt und statt dessen stickstoffhaltige Materien, peptonähnliche organische Substanzen, auftreten. Mit dem Harnstoff nimmt auch das Kreatinin ab, während die Harnsäure eher in relativ vermehrter Menge ausgeschieden wird. In tödtlich verlaufenden Fällen wurde auch Fleischmilchsäure gefunden (vgl. Ber. für 1867. p. 442). Schultzen und Riess nehmen nun an, dass bei der Phosphorvergiftung die Spaltung der Eiweisskörper in stickstoffhaltige und stickstofffreie stattfinde, dass aber die Verbrennung der Spaltungsproducte nicht oder doch nur in geringerem Grade vor sich gehe, vielmehr die Spaltungsproducte, soweit sie diffusibel sind, wie die peptonartigen Körper und die Fleischmilchsäure, in die Secrete übergehen, während die colloiden Fette am Orte ihrer Entstehung zurückgehalten werden.

Da es nun nicht möglich sei, dass solche minimale Quantitäten Phosphors, wie sie den Tod herbeizuführen im Stande sind, als Sauerstoffräuber oder durch ihre Säuren derartige erhebliche Störungen bedingen können, da die Annahme der Bildung von

Phosphorwasserstoff nach Dybkowsky unzulässig sei, indem der Fundamentalversuch des letztgenannten Experimentators (vergl. Jahresber. für 1866), die Entstehung von Phosphorwasserstoff bei Digestion von Phosphor mit warmem Wasser, keine Bestätigung durch Schultzen und Riess gefunden, da endlich der Phosphor als solcher in das Blut übergeht, wie dies auch Versuche von Schultzen und Riess bestätigen: nehmen die Verfasser eine *fermentähnliche* Wirkung des Phosphors, beruhend auf der Fähigkeit, bei einer langsamen Verbrennung grosse Mengen von Sauerstoff zu Ozon zu condensiren, an. Die verschiedenen Grade der Phosphorvergiftung würden danach der mehr oder weniger vollständigen Behinderung der Oxydation entsprechen. Von Phosphor, der am Rücken in das Unterhautzellgewebe gebracht wurde, fanden Schultzen und Riess keine toxische Wirkung, was sie dadurch erklären, dass hier rasche Abkapselung die Bespülung mit lösender Flüssigkeit verhindert, als welche im Darm sie besonders die Fette und mit Hartmann nach eignen Versuchen auch die Galle betrachten. In 17 Grm. Galle, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, lösten sich bei 12stündigem Stehen 0,0039 Grm. Phosphor.

Im Zusammenhange mit der gegebenen Theorie erklären sich Schultzen und Riess auch gegen die Auffassung der Leberaffection bei Phosphorismus acutus als einer entzündlichen, zumal da sie eine Verbreiterung des Bindegewebsgerüstes der Acini oder des interlobulären Bindegewebes niemals mit Deutlichkeit sehen konnten, eben so wenig eine Vermehrung der Bindegewebskörperchen in diesen Theilen, vielmehr nur eine Einlagerung von Fetttröpfchen im Bindegewebe, vielleicht beruhend auf einer Verfettung der Blutcapillaren. Sie reden daher nicht von einer fettigen Degeneration, sondern von einer fettigen Infiltration der Leber, die sich von analogen Affectionen dieses Organes bei chronischen Krankheiten und Toxikosen (Alkoholismus) dadurch unterscheidet, dass ein schliesslicher Zerfall der Leberzellen möglich ist, was bei der acuten Anschwellung und dem gesteigerten intrahepatischen Drucke, auf welchen Momenten auch die ikterische, safrangelbe Verfärbung der Phosphorleber beruhet, nicht auffallen kann. Die grossen Gallengänge und die Gallenblase fanden Schultzen und Riess mit schwach gallig gefärbter oder farbloser schleimiger Flüssigkeit gefüllt, dagegen keinen erheblichen Katarrh der Gallengänge und nur selten Katarrh des Ductus choledochus mit Verstopfung seiner Portio intestinalis. In Bezug auf die Ekchymosen wird sowohl das abnorme Verhalten des dünnflüssigen Blutes als hypothetisch die Verfettung der Capillaren als Causalmoment bezeichnet.

Schliesslich ist noch hervorzuheben, dass die mit Phosphor vergifteten Thiere die Erscheinungen der Verfettung niemals in so hohem Grade darboten wie die Menschen, womit es auch wohl im Zusammenhang steht, dass bei ersteren der Ikterus nicht so entschieden auftritt.

Fast in gleichem Sinne wie Schultzen und Riess äussern sich J. Parrot und L. Dusart (Gazette des Hopitaux No. 55)

über die Phosphorsteatose. Auch sie bestreiten das Vorhandensein einer fettigen Degeneration, weil damit Volumsabnahme der verfetteteten Organe verbunden sein müsse, doch lassen sie das Fett nicht aus gehemmter Oxydation entstehen, sondern betrachten es als von andern Organen zu der Leber, dem Herzen und den Nieren hingeführt. Sie nehmen nämlich an, dass die letzteren Körpertheile als kräftig functionirende Organe einer grösseren Zufuhr Nahrungsmaterial bedürften als andere und dass das Fett als schwierig oxydirbar beim Tode der Thiere deshalb reichlich in der Leber u. s. w. vorgefunden werde. Dieser Theorie glauben sie dadurch eine sichere Grundlage geben zu können, dass sie bei höchst langsamem Verlauf des Phosphorismus bei Meerschweinchen auch ein Verschwinden des Fetts in der Leber constatirt haben wollen und dass nach ihren Untersuchungen bei mageren Kaninchen der Fettgehalt der Leber nicht grösser als in der Norm sein soll. Ob letzteres richtig ist, verdient Nachprüfung.

Dass der Phosphor als solcher in das Blut übergeht, hat auch C. Ph. Falck (Virch. Arch. XLIX. 2.) bei einem Kaninchen, dem Oleum phosphoratum subcutan beigebracht war, durch den Nachweis des Phosphors *im Darm* vermittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens constatirt, Es kommt auch bei dieser Art der Application Darmentzündung vor, doch nicht constant, wie auch der Phosphor im Darm und in der Leber nicht immer nachweisbar war.

Terpenthinöl als Antidot des Phosphors. — Während Curie und Vigier (Journ. Pharm. Chim. (4). 11. 163. Journ. des connaiss. méd. chir. 9. p. 231) über die im vorjährigen Berichte p. 466 referirten Thierversuche Personne's über die antidotarische Wirkung des Terpenthinöls bei Phosphorismus acutus ein ungünstiges Urtheil aussprechen, indem sie die günstigen Resultate auf zufällig vorhanden gewesenes spontanes Erbrechen beziehen, und während diese Forscher bei ihren eigenen Versuchen an Kaninchen stets den Tod in denselben Zeiträumen erfolgen sahen, mochte Phosphor allein oder mit dem Antidote gereicht sein, sprechen sich zwei deutsche Aerzte nach Beobachtungen am Krankenbette entschieden für die Anwendung des Terpenthinöls als Antidot aus. Es sind dies H. Köhler in Halle (Berl. klin. Wchschr. 1) und E. Lichtenstein in Berlin (Berl. klin. Wchschr. 33), von denen freilich der Letztere einen Fall veröffentlichte, der als nicht beweisend angesehen werden kann, vielmehr denselben Bedenken unterliegt, wie der S. 466 des vorjährigen Berichts erwähnte zweite Fall von Andant. Es handelt sich nämlich um die Selbstvergiftung einer jungen Dame mit nur *acht* Zündholzköpfchen, die mit Beefsteak genossen waren und nach dem Berichte des Arztes Blutbrechen hervorgerufen hatten. Hier war also vor der Verabreichung des Terpenthinöls schon Erbrechen erfolgt und damit von der an sich zweifelsohne weit unter der letalen Dosis stehenden minimalen Gabe Phosphors noch ein Theil entleert, und liesse sich denken, dass das Nichtleuchten des nach der Darreichung des Antidots Vomirten nicht von der das Leuchten verhindernden Eigenschaft des

Oleum Terebinthinae, sondern von dem Fehlen des Phosphors in demselben bedingt worden sei. Dagegen hat der Fall von Köhler allerdings etwas Concludentes. Denn es handelt sich dabei um eine Selbstvergiftung mit erheblichen Giftmengen, indem die Vergiftete sich eine Aufkochung von 200 abgeschabten Zündholzköpfchen mit 5—6 Tassenköpfchen Wasser bereitet und davon 4 Tage hinter einander eine Tasse voll und am 5. Morgen den Rest mit dem nach Phosphor riechenden Bodensatze genommen hatte. Ferner kam das Antidot allein und noch dazu verhältnissmässig spät in Anwendung, indem Köhler erst 11 Stunden nach dem Verschlucken der letzten Giftmenge gerufen war, als einerseits Magenschmerzen und andrerseits klonische Krämpfe in den Extremitäten eingetreten waren. Dass in diesem Falle Ikterus und Leberschmerzhaftigkeit nur in geringem Maasse auftraten und sehr bald gänzlich schwanden, darf, wie die (ziemlich rasche) Genesung überhaupt, wohl dem Terpenthinöl zugeschrieben werden, von welchem anfangs halbstündlich, dann am 2. und 3. Tage 2stündlich 6 Tropfen (mit gleichen Theilen Spiritus aethereus) gereicht wurden.

Köhler und Schimpff (Litverz. No. 6. Berliner klin. Wochenschrift No. 50) haben durch Versuche an Thieren nicht allein die Brauchbarkeit des Terpenthinöls als Gegengift bei Phosphorvergiftung nachgewiesen, sondern auch den Grund dieser Wirksamkeit zu erforschen gesucht. Von 25 Hunden und Kaninchen, denen sie letale Quantitäten von Phosphor und einige Zeit später das Antidot beibrachten, starb keins der Thiere an Phosphorvergiftung und die wenigen zu Grunde gegangenen boten niemals die Zeichen der Verfettung in Leber, Herz oder Nieren dar. Im Urin liess sich nach der Methode von Blondlot kein Phosphor nachweisen, auch zeigte sich niemals Veilchengeruch; dagegen ergab das Destillat des Harns zwar nicht sofort, aber bei wochenlangem Stehen Reaction von Phosphorsäure, reducirte Sublimatlösung zu Calomel und Silbernitratlösung zu metallischem Silber und lieferte eine eigenthümliche wallrathähnliche Masse von dem Geruche des Opodeldocs, welche offenbar als eine Verbindung des Phosphors oder einer niederen Oxydationsstufe, wahrscheinlich der phosphorigen Säure, mit Terpenthinöl, die sich im Organismus bildet und durch die Nieren eliminirt wird, anzusehen ist. Eine solche Verbindung entsteht nach Köhler auch ausserhalb des Organismus, wenn man Phosphor in Terpenthinöl auflöst, jedoch nicht bei Anwendung reinen Terpenthinöls, sondern nur unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft und besonders rasch unter Gebrauch von ozonisirtem Oleum terebinthinae, wobei es freilich auch wiederum sehr schnell zur Zerstörung derselben kommt. Diese von Köhler als terpenthinphosphorige Säure bezeichnete, beim Aufbewahren sich in eine braune, harzartige Masse, in welcher Phosphorsäure nachweisbar ist, verwandelnde Substanz bedingt selbst zu 1 Grm. in alkoholischer Lösung bei Hunden ausser einem Sinken der Eigenwärme keinerlei Vergiftungserscheinungen, auch kein Erbrechen; 2 Grm. auf dieselbe Weise gelöst führten allerdings den Tod eines Hundes

berbei, jedoch, wie es scheint, nur durch die als Vehikel verwendete grosse Menge Alkohol. Hiernach erscheint die im vorjährigen Berichte erwähnte Theorie Personne's, dass das Terpenthinöl durch Behinderung der Oxydation des Phosphors im Blute antidotarisch wirke, unhaltbar und vielleicht lässt sich aus Köhler's Untersuchungen schliessen, dass die oben erwähnten negativen Resultate von Curie und Vigier durch die Benutzung nicht sauerstoffhaltigen Oeles bedingt sind.

Nachweis der Phosphorvergiftung. — Köhler macht in seiner Mittheilung noch darauf aufmerksam, dass am 2. und 3. Tage der Intoxication der Urin einen sehr kleinen Phosphorsäuregehalt zeigte und glaubt, dass dies gegen die Ansicht von Tardieu und Roussin spreche, wonach man aus dem Vorhandensein grösserer Mengen von Phosphorsäure oder Phosphaten in den Organen den medicolegalen Beweis einer Phosphorvergiftung führen könne, wenn der Phosphor durch den Mitscherlich'schen Apparat nicht nachgewiesen werden könne. Diese Ansicht ist von den beiden Franzosen in einem Superarbitrium ausgesprochen, das sie über einen in Candam vorgekommenen Erkrankungs- und Todesfall, bei welchem der Verlauf und die Symptome bei Lebzeiten und nach dem Tode (Ikterus, Verfettungserscheinungen) für die Diagnose des Phosphorismus acutus sprechen. Die mit der Untersuchung zuerst betrauten Experten fanden vermittelst des Mitscherlich'schen Apparats keinen Phosphor und hielten die Vergiftung für unerwiesen, indem sie weitere chemische Untersuchungen für unnütz erklärten, da der Nachweis von Phosphorsäure nichts bedeute, weil solche möglicherweise durch Einwirkung des Magensaftes auf natürliche Phosphate entstanden sein könne. Tardieu und Roussin schlossen indessen auf eine Phosphorvergiftung, weil sie überall in den Geweben freie Phosphorsäure in grossen Mengen neben phosphorsaurem Ammoniak und ausserdem reichliche Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia auf der Darmschleimhaut fanden. Tardieu und Roussin glaubten schon von vornherein die Anwesenheit eines Giftes annehmen zu müssen, da die in Wasser aufbewahrten Organe nach 50 Tagen weder faulig rochen, noch ihre Form und Farbe verändert hatten. Ausser saurer Reaction der die Organe umgebenden Flüssigkeit wurden mittelst einer Loupe auf diesen kleine glänzende Punkte constatirt, die sich mikroskopisch als schöne weisse Krystalle erwiesen, welche in Wasser, Alkohol und Aether selbst beim Kochen sich nicht lösten, wohl aber schnell in mit Essigsäure versetztem Wasser. Die letzte Lösung, mit Ammoniak im Ueberschuss behandelt, gab einen Niederschlag, der ganz die Charactere der phosphorsauren Ammoniakmagnesia darbot. Diese Krystalle fanden sich in den Gedärmen, sowie in Leber, Milz und Nieren. Nach vergeblicher Anwendung des Mitscherlich'schen Apparats brachten die Experten die abgekühlte Masse aus dem Destillirkolben auf ein Sieb, filtrirten die durchgelaufene Flüssigkeit und das durch Auswaschen des Rückstandes erhaltene Liquidum, engten das sauer reagirende Filtrat bis zur Consistenz

eines sehr dünnen Extractes auf dem Wasserbade ein und setzten das 10fache Volumen 95 % Alkohol zu, wodurch ein reichlicher flockiger Niederschlag sich abschied. Tardieu und Roussin liessen nun die Flüssigkeit 24 Stunden unter zeitweisem Umrühren und Umschütteln stehen, filtrirten und verdampften im Wasserbade, wonach ein hellbraun gefärbter streifiger Rückstand hinterblieb, der kohlensaure Salze zersetzte, durch Glühen seine sauren Eigenschaften nicht einbüsste, und sich durch die bekannten Reactionen als Phosphorsäure auswies. Das Präcipitat, wiederholt mit Alkohol ausgewaschen, gab mit Wasser eine braun gefärbte, nicht sauer reagirende Lösung, die erwärmt Ammoniak entwickelte, dann einen Rückstand hinterliess, dessen wässrige Lösung sauer reagirte und die Phosphorsäure-Reactionen gab (phosphorsaures Ammoniak).

Tardieu und Roussin schliessen nun, dass das Vorhandensein der Phosphorsäure im Gemenge mit Ammoniumphosphat als Grund der Conservirung der Leichentheile anzusehen ist und durch Einführung von Phosphorsäure selbst oder von Phosphor in Substanz und Oxydation des letzteren im Organismus zu Phosphorsäure erklärt werden kann und in letzterem Umstande begründet sein muss, weil die Einführung der Phosphorsäure als einer nur aus chemischen Laboratorien zu beschaffende Substanz nicht in Frage kommen kann.

Dieses Gutachten hat in der Pariser Société de médecine légale zu einer Discussion geführt, über welche wir sehr genaue Details durch Robertson (Niew Tijdschr. Mei. 1869. p. 129) erhalten haben, die uns übrigens im Ganzen nichts wesentlich Neues in Bezug auf den Nachweis des Phosphorismus acutus in medico-legalen Fällen liefert. Es ist offenbar in dem vorliegenden Falle nach Anleitung der Vergiftungssymptome und des Leichenbefundes, die auch ohne den chemischen Nachweis des Giftes entscheidend sind, das Vorhandensein einer Phosphorvergiftung anzunehmen, wie dies auch der Rapport thut; aber die Frage, ob es möglich sei, dass durch Einwirkung des Magensaftes aus den Phosphaten freie Phosphorsäure entstehen könne, muss auch nach den Versuchen, welche die Commission der Gesellschaft ausgeführt hat, als noch nicht völlig erledigt betrachtet werden. Dieselben wurden auf die Weise angestellt, dass man künstlichen Magensaft aus destillirtem Wasser mit 2 % Salzsäure oder Milchsäure bereitete, und bei der Temperatur des Körpers (40°) thierische Gewebe und Flüssigkeiten, welche Phosphate enthielten, später auch freie, mit organischen Substanzen nicht gemengte Phosphate mit denselben in Contact brachte, wonach man keine Spur von freier Phosphorsäure entdecken konnte, während allerdings eine Einwirkung auf die Alkali- oder Erdphosphate nicht unterblieb, so dass die Säure des Magensaftes nicht unbeträchtlich abnahm.

Gegen dieses Gutachten wurde insbesondere von Chevallier und Filhol opponirt. Der Erstere fand die gleichzeitige Anwesenheit von freier Phosphorsäure und von Krystallen phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia befremdend, da letztere bei Anwesenheit

von Säuren sich mit grosser Leichtigkeit löst, und Filhol betonte die Nothwendigkeit, vor Zulassung des neuen Beweismittels von Tardieu und Roussin den normalen Gehalt der Gewebe an Phosphorsäure genau zu bestimmen, was, wenn man dabei auch Alter, Constitution und etwaige pathologische Zustände, die etwa einen übermässigen Phosphorsäuregehalt bedingen können, berücksichtigt, freilich die Entscheidung der Fragen ad calendas graecas hinausschiebt. Treffender als der Einwand von Chevallier, welchen Raucher beseitigt, indem er behauptet, dass auf die Hinzufügung von Ammoniak zu einer Lösung von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bis zur nicht vollkommenen Sättigung der freien Säure eine Abscheidung des Salzes in voluminösen, scharf begrenzten, prismatischen Krystallen erfolgt, während bei überschüssigem Ammoniak das Salz in regelmässigen schönen Sternchen gefällt werde, ist ein zweiter von Filhol, ob nicht der phosphorsaure Kalk in gewissen Speisen und Getränken zur Lösung gebracht und so eine an Phosphor weit reichere Substanz von aussen in den Magen gelangt sein könne. Dieser Einwand raubt dem Befunde von Tardieu und Roussin in Fällen mit positivem Ergebnisse das Meiste seines etwaigen Werthes, während ein sehr richtiger Einwand von Mayet, dass die letale Gabe des Phosphors in vielen Fällen eine so geringe sei, um das Entstehen abnorm grosser Mengen von Phosphorsäure nicht zu gestatten, es unzulässig erscheinen lässt, auf die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure zum Nachweise des Phosphors sich in allen Fällen zu verlassen. Dass aber der Nachweis des Phosphors in Substanz oder der phosphorigen Säure, die unter Umständen wenigstens constatirt werden kann, der einzig sichere Beweis für Phosphorvergiftung ist und dass wenigstens die Symptome bei Lebzeiten nicht immer bei mangelnder Anamnese genügen, um die Diagnose des Phosphorismus acutus selbst von Seiten sehr erfahrener Aerzte zu stellen: davon gibt ein von dem Director des städtischen Hospitals zu Königsberg, Dr. Lange, in No. 11 der Berliner klin. Wochenschrift mitgetheilter Fall den unzweideutigsten Beweis. Hier hatte ein Mann 500 Zündholzköpfchen genommen und war trotz rasch seitens eines Arztes gereichten Brechmittels vorwaltend an gastrischen Symptomen und an einem bei Phosphorismus acutus nicht gerade häufigen Symptome, nämlich Harndrang bei leerer oder doch fast leerer Blase, erkrankt, welches letztere ihn am 3. Tage der Vergiftung zwang, das Hospital aufzusuchen. Hier war man, da er nicht die Vergiftung eingestand, nach genauer Untersuchung, die ausser gastrischen Erscheinungen noch einen gewissen Schwächezustand constatirte, geneigt, das Ganze für Simulation zu halten, und erst 1/2 Stunde vor dem Tode scheint der Ikterus mit den bestehenden Delirien die Handhabe zur richtigen Diagnose geboten zu haben, die freilich nach den Resultaten der Section (hochgradige Verfettung in Leber und Herz, Ekchymosen in der Pleura u. s. w.) nicht zweifelhaft bleiben konnte, aber erst später durch die Angaben der Angehörigen des Verstorbenen völlig gesichert wurde.

Zur Erkennung des Phosphors in forensischen Fällen durch sein Leuchten gibt Hager (Pharm. Centralhalle 50) ein vereinfachtes Verfahren, das den Mitscherlich'schen Apparat ersetzen soll. Er setzt auf ein gewöhnliches, etwa 60 Ccm. fassendes Kochkölbchen ein zweimal rechtwinklig gebogenes und in der Länge seines äusseren, in die leere Vorlage mündenden Schenkels mit 3—4 kugelförmigen Erweiterungen versehenes Dampfleitungsrohr von 4 Mm. Durchmesser auf. Der Durchmesser der ersten Erweiterung beträgt 2, der zweiten 2,5, der dritten 3 Centimeter. Giebt man in das Kochkölbchen das Köpfchen eines Reibzündhölzchens nebst 20 Ccm. Wasser, wenig verdünnte Schwefelsäure und etwas Eisenchlorür oder Eisenoxydulsulfat und bringt nach Beseitigung allen Lichtes zum Kochen, so sieht man leuchtende Punkte in dem Dampfrohre aufsteigen, sich zitternd darin bewegen und besonders in den Kugeln sich ausdehnen, während ein feuriger Strom in der Richtung des Rohres die Mitte der Erweiterung zuckend durchfährt. Durch Fortnehmen der Weingeistflamme wird das Zurückströmen frischer Luft in Dampfrohr und Kölbchen und die 5—10malige Wiederholung desselben Versuches ermöglicht. Der Zusatz von Eisenoxydul wird von Hager wegen der den Phosphor in den Zündhölzchen begleitenden oxydirenden Substanzen gemacht.

Um die Phosphorreaction vor dem Richter oder vor den Geschworenen wiederholen zu können, empfiehlt Hager zur Destillation statt Wasser Weingeist zu benutzen, da der Phosphor sich in letzterem viel besser hält (in gut verstopften Gefässen im Kühlen Monate lang) und das Destillat in wenigen Tropfen dem Wasser zugemischt dieses im Finstern beim Schütteln mit Luft leuchtend machen kann. Gelingt die photophorische Reaction nicht, so soll man das Destillat auf seine reducirende Wirkung auf Lösungen von Silbernitrat oder Kupferoxydsulfat prüfen und, wenn solche Reduction stattfindet, in der Lösung, wo diese geschah, die Phosphorsäure in geeigneter Art nachzuweisen suchen. Ist der Phosphor an Metalle gebunden, so muss die Dusart-Blondlot'sche Methode angewendet werden.

5. Arsen.

Vergiftung mit Arsenwasserstoffgas. — Ueber zwei gleichzeitige Vergiftungen durch Arsenwasserstoff in einer chemischen Fabrik in der Nähe von Lyon macht Valette (Lyon méd. 7. p. 440) ausführliche Mittheilungen. Dieselben betrafen einen Chemiker und einen Arbeiter, beide robust und gesund, und waren dadurch veranlasst, dass, als das beabsichtigte Zusammenschweissen eines Metallstückes vermittelst eines Knallgasgebläses wegen mangelhafter Entwicklung des Wasserstoffes nicht gelingen wollte, durch das Versehen eines Dieners statt Schwefelsäure Arsensäure in den Apparat gebracht wurde, und als der Apparat nicht besser functionirte, beide Personen durch Eröffnung des Deckels sich von dem Vorhandensein eines lauchartigen, höchst widrigen Geruches über-

zeugten, dessen Ursache (Arsenwasserstoff-Entwicklung) nicht erkannt wurde. Als der Chemiker einige Minuten später abberufen wurde, befiel ihn plötzlich Uebelkeit und reichliches Erbrechen, so dass er sofort zu Bett gebracht wurde und Thee und Hausmittel erhielt, wie man sie bei einer Indigestion anzuwenden pflegt. Man kam auf den Gedanken von Vergiftung erst, als der Arbeiter, der das Werk fortgesetzt und wegen des schlechten Fortganges der Wasserstoffentwicklung den Apparat mehrmals geöffnet und den lauchartigen Geruch wahrgenommen hatte, von Uebelkeit und Bedürfniss zum Uriniren befallen wurde und bei der Befriedigung des letzteren die Bemerkung machte, dass er Blut harne. Sofort nach Lyon in eine Apotheke gebracht, erhielt der Letztere 25 Grm. Magnesia alba und auf Verordnung des Arztes, der ihn bei beschleunigtem Pulse kurze Zeit darauf mit verfallenen Gesichtszügen, Gelbfärbung der Conjunction, kalter Haut, unter fortwährendem Erbrechem und wiederholten Stühlen bei voller Besinnung und mit Schmerzen in den obern und untern Extremitäten antraf, ein Dampfbad, das reichliche Schweisse hervorrief, dann am folgenden Tage, als der Zustand im Wesentlichen bis auf die verminderten Schmerzen derselbe blieb, Eisenoxydhydrat und ein weiteres Dampfbad, wonach guter Schlaf eintrat, dem am 3. Tage Abnahme der Häufigkeit des Erbrechens folgte, das am 4. Tage ebenso wie die gelbe Färbung der Augenbindehaut aufhörte; auch trat Vermehrung der Urinabsonderung, die bis zum 2. Tage nur zwei Löffel voll betragen hatte, wenn auch nur zu 250 Grm. pro die, ein. In dem erst entleerten Urin wurde mittels des Marsh'schen Apparate Arsen, jedoch nur sehr undeutlich nachgewiesen, der später gelassene scheint Gallenfarbstoff enthalten zu haben. Nach einer Verschlimmerung am 5. Tage (heftige Kopfschmerzen, Schmerz im Epigastrium, Erbrechen) besserte sich der Zustand täglich, doch blieb noch nach 14 Tagen eine gewisse Schwäche in Armen und Beinen, später nur etwas Störung der Verdauung in der Art, dass der Betreffende kein Sättigungsgefühl bekam und dreimal mehr als früher ass, zurück. Der zweite Fall verlief, trotzdem hier wahrscheinlich viel weniger Arsenwasserstoff eingeathmet war, etwa unter derselben Behandlung (doch weigerte sich der Kranke, Eisenhydrat zu nehmen, und die Dampfbäder führten nicht zur Transspiration) ungünstig, obschon im Anfange die Symptome nicht mit derselben Intensität eingetreten zu sein scheinen, die übrigens genau die bei dem Miterkrankten waren; insbesondere war auch in der ersten Hälfte der Vergiftung die spärliche Absonderung des Urins, der anfangs eine dunkle, fast schwarze Farbe hatte, characteristisch. Später entwickelten sich bei dem Kranken ein maserähnliches Exanthem und Aussickern von Blut aus der Nase, dem Zahnfleich und dem Gaumen, auch auf der Eichel und dem Präputium, welches in den letzten 6—7 Tagen nicht aufhörte, und unter Zunahme der Schwäche erfolgte der Tod am 30. Tage nach der Intoxication bei vollem Bewusstsein des Patienten, der übrigens ausser dem Erbrechen und dem Gefühl der Schwäche in der

letzten Zeit der Intoxication keine besonderen Schmerzen hatte. Leider ist die Section nicht gemacht.

Uebrigens glauben wir bemerken zu müssen, dass der Tod in dem letzten Falle viel später erfolgt ist, als dies gewöhnlich bei Arsenwasserstoffvergiftung der Fall ist; so starb z. B. der bekannte Chemiker Gehlen am 9. Tage. Ueber den Tod des Letzteren publicirt Valette in seiner Arbeit einen aus München vom 1. April 1815 datirten Brief Ruland's an Guyton de Morveau, den wir interessant genug halten, um ihn hierher zu setzen:

„Mon collègue, M. Gehlen, que vous connaissez par le jour- „nal qu'il a publié pendant plusieurs années, vient de mourir de „la manière la plus triste. Nous préparions ensemble, il y a „quinze jours, du gaz hydrogène arsénié. La dissolution que nous „employions étant un peu trop délayée, le gaz ne tarda pas à ma- „nifester son odeur particulière. En remplissant successivement de „petits flacons, M. Gehlen cherchait ä juger par l'odeur le moment „où le gaz hydrogène commencerait à se combiner avec l'arsenic, „et c'est ainsi qu'il s'est empoisonné. A peint une heure s'était „écoulée, qu'il fut attaqué de vomissements continuels, avec fris- „son et une faiblesse alarmante. Il est mort dans mes bras après „neuf jours de souffrances, innocent victime de son zèle pour les „progrès de la science."

Ein von Wyss (Archiv der Heilk. H. 1. p. 15) beschriebener Fall von Intoxication mit arseniger Säure hat Interesse durch den höchst rapiden Verlauf (Tod nach 13 Stunden), die Aehnlichkeit der Dejectionen mit Cholerastühlen (auch Bacterien fanden sich in Masse) und die nach dem Tode constatirte Brandschorfbildung im Magen und Darm, welche Theile überhaupt so heftig entzündet waren, dass die Entzündung von Dünndarm aus auch auf das Peritoneum übergegriffen hatte. Im Darm wurde eine grössere Menge arseniger Säure in Schleim eingehüllt vorgefunden. Die Aehnlichkeit des Befundes mit demjenigen der Cholera und namentlich auch das Vorkommen von sog. Cholerapilzen selbst in frischen Leichen wird auch von Prof. Hoffmann in Basel (Virch. Arch. Bd. 50. H. 3. p. 455) nach den Ergebnissen von 3 Sectionen bestätigt.

Eine *Arsenikvergiftung durch Tarlatankleiderstoff* wird aus Berlin durch Riedel (Berl. klin. Wochensch. 39. p. 471) berichtet. Dieselbe betraf zwei weibliche Individuen, die den fraglichen Stoff, welcher nach der späteren Untersuchung 13$^1/_2$ Procent reines Arsen enthielt, zu einem Ballkleide vernäht hatten und bei deren sich schon während dieser Beschäftigung unangenehme Geruchs-, Geschmacks- und Augenempfindungen eingestellt hatten. Die Symptome bestanden im Anfange in Schwellung der untern Augenlider, mit vermehrter Thränenabsonderung und Injection der Bindehaut, wozu sich bei der am schwersten Afficirten am 2. Tage Ptyalismus, widerlicher Geschmack, Uebelkeit und Würgen, schmerzhafte, theils stechende, theils ziehende Empfindungen in den Extremitäten, besonders in der oberen, heftige Fiebererscheinungen mit quälendem Durst, angstvolle Unruhe und Athembeschwerde gesellten. Die

Symptome schwanden bei letzteren in 14 Tagen (wonach nur noch weitere 14 Tage ein Schwächezustand zurückblieb), bei der leichter Betroffenen in 8 Tagen. Auch zwei zeitweise bei der Anfertigung des Kleides thätig gewesene Personen hatten Stechen in den Augen davongetragen, und Riedel selbst, der wahrscheinlich das Tarlatankleid manipulirt und seinem Augen nahegebracht hatte, bekam eine mehrere Tage anhaltende Anschwellung des Augenlides und schmerzhafte Bindehautentzündung. Im Urine der Ersterkrankten konnte während der zweiten Woche kein Arsen nachgewiesen werden.

Eine andere Vergiftung durch Arsenfarben (Pharm. Journ. Sept. 17. p. 218) betraf einen Marinepensionär in St. Davido, der plötzlich von einem Choleraanfall ergriffen wurde, als dessen Ursache sich herausstellte, dass der Erkrankte den ganzen Morgen hindurch Tapeten von einer Wand abgerissen hatte, die neu tapeziert werden sollte. Die oberste Lage war roth, aber die zunächst darunter folgende eine grüne Arsentapete, von welcher bedeutende Mengen Staub in die Atmosphäre des Zimmers gelangt waren.

Hieran schliesst sich der Aetiologie noch eine eigenthümliche Intoxication, welche in Pharm. Journ. and Transact. July 26. p. 148 berichtet wird. In Compton erkrankte eine ganze Familie von fünf Personen nach dem Schlafen in Zimmern, deren Wände 8 Tage vorher in der Weise gereinigt waren, dass in die Ritzen ein Gemenge von arseniger Säure, Aether und Terpentin mit einem Pinsel oder, wo dieser nicht ausreichte, mit einer Spritze gebracht worden war. Der eine der Erkrankten starb nach einigen Tagen. Leider sind die Symptome nicht genau angegeben, doch waren die Aerzte einstimmig der Ansicht, dass es sich um Inhalation von einer flüchtigen Arsenverbindung handle, und ein andres ätiologisches Moment konnte nicht aufgefunden werden.

Als *Vergiftung durch Inhalation der Dämpfe von Arsen und Kupfer* bezeichnet Little (Med. Times and Gaz. May 29. p. 581) eine bei mehrern Arbeitern in Kupferhütten beobachtete, anfallsweise auftretende Affection, deren Hauptsymptome Schmerzen im Epigastrium, häufiges Erbrechen, besonders nach dem Genusse von Speisen, bisweilen Haematemesis, Appetitverlust, Geschwürsbildung am Zahnfleisch und Lockerwerden der Zähne waren. Das Leiden entwickelte sich allmählig und schwand im Hospitale bei roborirender und symptomatischer Behandlung in 3—4 Wochen; einer der Patienten gab an, längere Zeit einen Schwefelgeschmack im Munde gehabt zu haben. Leider ist, wenn von einer Metallvergiftung ohne Zweifel mit Recht gesprochen wird, über die Art des Zustandekommens derselben nichts Näheres eruirt, was durch die (verabsäumte) Untersuchung des Urins auf eliminirtes Metall vielleicht möglich gewesen wäre.

Arsenhaltiger Staub und *Anilinfarben*. — Den Staub in einer Druckstube, in welcher durch Handdruck Anilinfarben mit arsensaurem Natron und essigsaurer Thonerde aufgedruckt wurden, fand Bolley (Schweiz. polyt. Ztschr. Oesterr. pharm. Ztschr. 21) stark

arsenhaltig. Dass dadurch Intoxication bedingt werden kann, ist bekannt und sind deshalb manche Fälle von Intoxication durch Anilinfarben offenbar als Arsenvergiftung aufzufassen. Das thut z. B. auch Mayet (Lyon méd. 1869. 17), der bei Garnwinderinnen, die mit Anilin oder Anilinderivaten gefärbte Garne haspelten, häufig Eczema der Hände, und bei Arbeitern in den Fuchsinfabriken als Folge von Arsenintoxication Lungenblutungen ohne palpable Veränderungen der Lungen und Tremor beobachtet haben will; desgleichen Dahl (Hospitals Tidende. 1869. 22) bei einer Vergiftung mit *Fuchsin*, das nicht weniger als 8,1 % Arsensäure enthielt, theilweise, indem er die in dem betreffenden Falle vorhandenen Krämpfe dem Anilin zuschreibt. Wir geben den Fall nach dem Referate von Warncke in Virchow's Jahresbericht.

Ein junges Mädchen hatte eine Lösung von ungefähr einem Skrupel *Diamantfuchsin* genommen, fühlte gleich danach Schmerzen in der Cardia und im Kopfe, konnte jedoch noch einen kleinen Weg gehen, wurde aber dann ohnmächtig auf der Strasse und bewusstlos nach dem Communalhospital gebracht. Bei der Aufnahme hier fing sie schon an wieder zu sich zu kommen, antwortete langsam und träge, klagte über Kopfweh und Cardialgie; die Finger, Lippen, obere Fläche der Zunge und Schleimhaut des Rachens intensiv kirschroth gefärbt. Nach Pulv. Rad. Ipecacuanhae reichliches Erbrechen einer rothen Flüssigkeit, nach Clysma rothgefärbte Abführung. Des Nachts nur wenig Schlaf wegen der Schmerzen, die noch 4 Tage dauerten, während welcher ziemlich starkes Fieber ausserdem eintrat; Empfindlichkeit für Druck in der Cardia, sonst keine lokalen Symptome. Der den zweiten Tag entleerte Harn rothgefärbt. Den vierten Tag ein Anfall von klonischen Krämpfen. Nach einer Woche befand sie sich recht wohl, hatte aber noch ein paar kleinere Krampfanfälle und wurde deshalb erst nach dem Verlaufe der dritten Woche entlassen. —

Vergiftung beim Färben mit Anilinschwarz. — Nach einem Berichte von A. Dollfuss (Bull. de la Soc. méd. de Mulhouse. — Oesterr. pharm. Ztsch. 16.) sind beim Färben von Baumwollengarn mit Anilinschwarz in einer heissen Mischung von Anilinöl, Salzsäure, Weinsäure, Schwefelkupfer, chlorsaurem Kali, Salmiak und Wasser in Illzach Vergiftungszufälle, bestehend in Kopfschmerz, Athembeschwerden, Kaltwerden der Extremitäten und Röthung der Haut, bei zwei Arbeitern beobachtet. Die Symptome als dem Arsenicismus entsprechend machen es wahrscheinlich, dass das wahrscheinlich aus einer Fuchsinfabrik als überdestillirtes Nebenproduct stammende Anilinöl arsenhaltig war und die Annahme, dass dasselbe Nitrobenzin enthalten und dessen Dämpfe schädlich eingewirkt haben, liegt jedenfalls ferner.

Arsenikesser. — Werber jun. hat in Nr. 18 der deutschen Klinik einen Erklärungsversuch über das Zustandekommen der Toleranz der Steiermärker und Steiermärkerinnen für steigende Dosen Arsen gegeben, wobei er hervorhebt, dass die Gastritis in Folge des langsamen, höchst vorsichtigen Steigerns der Dose aus-

bleibe und dass das Nichtauftreten entfernter Wirkungen einmal in dem Einnehmen des Arseniks in Substanz und Vermeiden von Trinken seinen Grund habe, wodurch ein grosser Theil des Giftes durch den Darmkanal fortgeschafft werde (wobei zeitweise Purgantien wie Aloë besonders fördernd sind), dann in dem kurzen Zeitraume, innerhalb dessen das Arsen incorporirt wird (bei abnehmendem Monde also = 14 Tage) und der nachfolgenden Pause von 14 Tagen, in der es wieder vollständig ausgeschieden werden kann, endlich in der Vererbung der Gewohnheit von Generation zu Generation. Die nach Aufgeben der Gewohnheit hervortretenden Cardialgien und Verdauungsstörungen erklärt Werber als selbstverständlich aus der Entziehung eines gewohnten Reizmittels hervorgehend, das Schwächegefühl und die Gemüthsverstimmung als Folge des Herabsinkens der Leistungsfähigkeit des Organismus nach Entziehung des dieselbe auf eine künstliche Höhe heraufschraubenden Mittels.

Alopecie als Arsenwirkung. — O. Wyss beobachtete bei einem Knaben, der wegen eines nervösen Leidens Fowler'sche Solution, jedoch ziemlich unregelmässig gebrauchte, Ausfallen der Haare an verschiedenen Stellen der Kopfhaut, welches Leiden nach dem Aufgeben der Arsencur von selbst verschwand. Ob diese schon früher als Arsenwirkung beobachtete Affection auf der bekannten oxydationshemmenden Wirkung oder auf einer Action auf die trophischen Nerven beruht, wagt Wyss nicht zu entscheiden (Archiv d. Pathologie. H. 4. p. 395).

Behandlung der Arsenikvergiftuug. — Die neueste Auflage der Schwedischen Pharmakopoe hat unter der Benennung *Hydras ferrico-magnesicus* das in Editio septima der Pharm. Borussica enthaltene Ferrum hydratum in aqua mit unwesentlicher Veränderung der Gewichtstheile (Magnesia usta 7 Th., Ferr. sesquichloratum 23 Th., Aq. destill. 270 Th.) aufgenommen. Es hat dies Oskar Medin und Ernst Björkman in Upsala zu einigen chemischen Versuchen herausgefordert, die sie in den Upsala Läkareför. Förhandl. Bd. V. H. 8. p. 681 mittheilen. Björkman fasste das Verhalten des neuen Präparates als Gegengift des Kali arsenicosum und Acidum arsenicosum gegenüber der Magnesia alba ins Auge, während Medin das arseniksaure Kali und das Schweinfurter Grün berücksichtigte und den Einfluss der Beimengung organischer Substanzen zu Schweinfurter Grün und arsenigsaurem Kali studirte. Björkman erwies sich das Filtrat eines während der Nacht gestandenen Gemenges von 150 Grm. Hydras ferrico magnesicus, entsprechend 3,5 Grm. Magnesia usta, und 10 Ccm. Solutio Fowleri, die mit 100 Ccm. Wasser verdünnt war, sowohl nach Reinsch's Methode als mit Schwefelwasserstoff geprüft, ganz arsenfrei, während bei Benutzung von 4 Grm. Magnesia usta und derselben Menge Kali arseniosum solutum beim gleichen Versuche das Filtrat nach beiden Prüfungsmethoden arsenhaltig befunden wurde. Noch deutlicher war der Arsengehalt des Filtrates eines Gemenges von 4 Grm. Magnesia usta, die mit 135 Ccm. Wasser verrührt waren, und 50

Grm. arseniger Säure, die 1 Stunde mit lauwarmem Wasser gestanden hatten. Hiernach erachtet Björkman das Hydras ferrico-magnesicus für ein besseres Antidot des arseniksauren Kalis als die Magnesia usta. Den Nutzen bestätigt auch ein Versuch von Medin, wo nach dem Stehenlassen einer Mischung von 10 Ccm. Solutio Fowleri (mit 40 Grm. Wasser verdünnt), 50 Grm. Milch und 150 Grm. frischem Hydras ferrico-magnesicus über Nacht das Filtrat nach den erwähnten Methoden ebenfalls keine Andeutung auf Arsen gab, und im Marsh'schen Apparate nach Glühen des Rohres während 3/4 Stunden unter lebhaftem Gasstrom nnr ein so ausserordentlich dünner kleiner Spiegel entstand, dass nur ganz winzige Arsenmengen in der Lösung vorhanden sein konnten. Arsensaures Kali zeigte ein gleiches Verhalten zu dem Gegengift; das Filtrat, welches das Gemenge einer Lösung von 30 Grm. arsensaurem Kali 100 Ccm. und 150 Grm. des Antidots gab, lieferte ebenfalls nur in Marsh's Apparate den Beweis für schwache Spuren Arsen. Dagegen ergab sich, dass 150 Grm. Hydras ferrico-magnesicus nicht im Stande waren, nach 6stündigem Contact mit 2 Grm. sog. Kaisergrün (Schweinfurtergrün) aus der Lösung, die durch Erwärmen und Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure nicht vollständig bewirkt war, alles Kupfer und Arsen zu binden, indem die Probe von Reinsch den Nachweis von Arsen deutlich gestattete. 0,5 Grm. Schweinfurtergrün, mit 50 Grm. Wasser verrührt und mit 50 Grm. Milch versetzt, lieferten, nachdem sie Nachts über mit 150 Grm. Hydras ferrico magnesicus gestanden hatten, ein kupferfreies, aber, wenn auch in geringem Grade, arsenhaltiges Filtrat, dessen Arsengehalt nach dem Verfahren von Reinsch und mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden konnte; weiterer Zusatz von 50 Grm. des Antidots band noch so viel Arsen, dass durch den Apparat von Marsh kein deutlicher Spiegel mehr zu erhalten war. Hieraus folgert Medin, dass auch bei *dem Schweinfurtergrün das Antidot verwendbar ist, jedoch nur in grosser Menge und unter wiederholter Darreichung.*

Neues Reagens auf Arsen. Wenn man nach A. Bettendorff (Zeitsch. für Chemie V. 492) eine Auflösung von arseniger Säure oder Arsensäure in *rauchender* Salzsäure mit Zinnchlorür versetzt, so entsteht ein brauner voluminöser, sich rasch absetzender Niederschlag von metallischem Arsen. Diese Reaction ist von solcher Empfindlichkeit, dass mittelst derselben 1 Milligrm. Arsen noch bei 500000facher Verdünnung, 2 Milligrm. sogar noch bei 1000000-facher Verdünnung mit Bestimmtheit nachgewiesen werden können; die Fällung tritt bei concentrirteren Lösungen sogleich, bei sehr verdünnten erst nach einigen Minuten, bei den angegebenen Verdünnungen nach etwa 20 Minuten ein. Da das Zinnchlorür auf Antimonverbindungen auch bei längerem Erwärmen gar nicht einwirkt, so kann die Reaction sehr vortheilhaft zur Erkennung des Arsens neben Antimon benutzt werden. Der Verfasser vermochte mit Hülfe derselben in einem Brechweinsteine, der für arsenfrei gehalten wurde, einen sehr deutlichen Arsengehalt nachzuweisen.

Zu beachten ist dabei, dass die zu prüfende Flüssigkeit durchaus mit Salzsäuregas möglichst gesättigt sein muss. Mit Vortheil lässt sich nach den Versuchen des Verfassers das Zinnchlorür auch zur Darstellung einer absolut arsenfreien und zugleich chlorfreien Salzsäure aus roher Salzsäure verwenden. Man braucht letztere nur mit rauchender Zinnchlorürlösung zu versetzen, den nach 24 Stunden entstandenen Niederschlag abzufiltriren und darauf aus einer Retorte zu rectificiren.

Auf diese Reaction hat Hager (Pharm. Centralhalle 27) ein Verfahren zur Prüfung von Tapeten, Zeugen und Farben, namentlich Kupferfarben, auf Arsenikgehalt gegründet. Die Farben der Zeuge u. s. w. werden mit reiner 22 % Salzsäure übergossen und 15—20 Minuten macerirt (bei leimhaltigen Farben digerirt), 20 Tropfen der resultirenden klaren Lösung bringt man in ein weites Reagensglas, in das man vorher eine Messerspitze voll von Kochsalz und eine solche von Zinnchlorür gegeben. Sobald ein dünner Brei gebildet ist, tropft man schnell und vorsichtig etwa das doppelte Vol. Schwefelsäure, und nachdem die erste Reaction vorüber, mehr reine Salzsäure hinzu. Vorhandenes Arsen wird metallisch abgeschieden und setzt sich aus der anfangs dunkelgraubraunen Flüssigkeit ab, so dass diese ganz klar wird. Besonders gut ist das Verfahren, um pikrinsaure oder chromhaltige Kupferfarben von arsenhaltigen zu unterscheiden, wo die ammoniakalische Lösung nach dem Verdunsten einen grasgrünen Fleck hinterlassen kann, ohne Arsen zu enthalten.

Ueber das *Vorkommen des Arsens in der Kirchhofserde* gibt Sonnenschein (Arch. Pharm. Sept. p. 245) einige Betrachtungen. Dasselbe findet bei uns in den meisten Fällen seine Erklärung darin, dass das dem Boden innewohnende Eisenoxyd, entstanden durch Oxydation arsenhaltigen Schwefelkieses, arsenhaltig ist, so z. B. auf den Kirchhöfen von Posen und Wollin. Auf dem Kirchhofe der Louisenstädtischen Gemeinde zu Berlin fand Sonnenschein Arsen aus andern Ursachen herrührend; das Eisenoxyd in der dortigen Kirchhofserde stammt nicht von Schwefelkies, sondern von kohlensaurem Eisenoxydul, und der Arsengehalt der Erde findet sich besonders da, wohin die Dämpfe der benachbarten Sodafabrik durch die herrschenden Winde geführt werden. Auch in der Nähe andrer Sodafabriken hat Sonnenschein an Stellen, wohin die Gase durch die herrschenden Winde gelangten, den Boden arsenhaltig gefunden. Die Quelle bildet dann die aus arsenhaltigem Schwefelkies bereitete Schwefelsäure, indem, wenn vermittelst einer solchen Kochsalz behufs Erzielung von schwefelsaurem Natron im Sulfatofen zersetzt wird, sich Arsenchlorür bildet, das mit den chlorwasserstoffsauren Dämpfen überdestillirt, von denen mehr oder minder erhebliche Mengen in die Atmosphäre gelangen und mit den Winden fortgeführt werden.

Ferner hebt Sonnenschein hervor, dass alle Salzsäure des Handels, selbst das Acidum hydrochloralum purissimum der renommirtesten Officinen, Arsen enthalte und dass in Folge des Gehaltes der Salzsäure und der Schwefelsäure an Arsen auch andere

Chemikalien vielfach Arsen enthielten, weshalb mit Recht bei gerichtlich chemischen Analysen die penibelste Sorgfallt darauf zu verwenden ist, arsenfreie Präparate zu benutzen. Besonders wichtig hält dies Sonnenschein bei *exhumirten Leichen*, wo nur das *Knochenskelett* übriggeblieben ist, von welchen die Backenknochen und die benachbarten Rückenknochen (durch Imbibition) meistens die grössten Mengen des Giftes enthalten. Zur Analyse dieser empfiehlt Sonnenschein, um Verluste zu vermeiden, folgenden von ihm in zwei Fällen erfolgreich benutzten Weg:

Die zerkleinerten Knochen werden in eine unten zugeschmolzene Glasröhre von ca. 10 Mm. Durchmesser und 1 Meter Länge gebracht, dann mit conc. Salzsäure übergossen, so dass 1/3 der Röhre freibleibt, die in den Knochen befindliche Kohlensäure durch gelindes Erwärmen im Wasserbade ausgetrieben und dann das obere Ende der Röhre vor dem Gebläse zugeschmolzen, hierauf das Rohr in einem Wasserbade bei 100° unter häufigem Umschütteln bis zum Zergangensein der Knochensubstanz zu gallertartigem Brei erhitzt. Durch die starke Spannung wird die Zersetzung durch die Salzsäuredämpfe manchmal schon in 8 Tagen vollendet und kann sich dabei natürlicher Weise kein Arsenchlorür verflüchtigen. Dann wird die Röhre am obersten Ende durch Abfeilen geöffnet, die organischen Substanzen mit chlorsaurem Kali zerstört und hierauf in gewöhnlicher Weise verfahren.

6. Antimon.

Ueber die *Wirkung des Brechweinsteins* bemerkten wir bei der Arbeit von Nobiling über diese Substanz (Jahresb. für 1868. p. 469), dass die Wirkung des Brechweinsteins auf das Herz und die Temperatur wohl nicht, wie dies Nobiling annimmt, auf dem Kaligehalt des Brechweinsteins beruhe, da das in einem Gran Brechweinstein vorhandene Kali auf den Organismus gar keine Wirkung hat. Diese Anschauung haben jetzt Buchheim und Eisenmenger (Lit.-Vzchn. N. 57) durch Versuche gestützt, die sie an Fröschen ausführten. Mittelst Kali tartaricum konnten dieselben den Tod eines Frosches nur durch 5 Cgm. subcutan herbeiführen, während 0,015 Gm. kaum einen nennenswerthen Einfluss ausübten. Natronbrechweinstein wirkte gerade wie Kalibrechweinstein und veranlasste dieselben Störungen in der Respiration, dieselbe brechenerregende Wirkung und denselben Collaps; auch sind die Sectionsbefunde (diastolischer Herzstillstand und baldiges Erlöschen der Reizbarkeit des Herzens, Hyperämie des venösen Systems, Injection, Ekchymosen und Blutaustritt im Magen und bisweilen auch im Darm) die nämlichen. Weinsaures Antimonoxyd zeigt die nämlichen Erscheinungen wie die Brechweinsteinarten, jedoch langsamer auftretend, was vielleicht in der geringeren Menge des in diesem Salze vorhandenen Antimonoxyds (21,29 % gegen 44,84 % und 27,05 % das Kali resp. Natronbrechweinsteins) begründet ist; der Tod erfolgt bei subcutaner Injection nach denselben Dosen.

7. Wismuth.

Rudnew (Virch. Jahresb. 1869. I. p. 365) berichtet über Arbeiten mehrerer Russischen Aerzte über Wismuthpräparate. Nach Stefanowitsch tödtet 1 Grm. *citronensaures Ammoniakwismuth* auf 10000 Grm. Körpergewicht subcutan applicirt Thiere. Die Wirkung des Salzes auf die Nieren, Leber und das Herz ist gleich der des Phosphors. In der Mundhöhle entstehen ähnliche Veränderungen der Schleimhaut wie beim Mercurialismus, die Dubinsky für analog mit denen bei der Diphtheritis hält. Der letztere hat auch die Anwesenheit des Wismuths im Speichel und in den Epithelzellen des Mundes chemisch nachgewiesen. Endlich ist von Lebedoff nachgewiesen, dass das Glycogen in der Leber nach längerem Gebrauch des Wismuthsalzes verschwindet.

8. Quecksilber.

Die Frage, *ob bei Einreibung von grauer Salbe auf die Haut Quecksilberkügelchen mechanisch die Haut durchdringen*, hat Prof. Rindfleisch in Bonn (Archiv für Dermatol. II. 3. 309) im Gegensatze zu früheren Forschern, Overbeck und Blomberg (vgl. Jahresber. für 1868. S. 271), *negativ* beantwortet. Das Auffinden von Quecksilberkügelchen im Koth bei Thieren, denen am Schenkel, Brust und Bauch Quecksilbersalbe eingerieben, und welchen ein fester Verband angelegt wurde, ist nach Rindfleisch zwar leicht zu constatiren, beweist aber nichts, da trotz noch so fest angelegten Verbandes die Thiere sich desselben entledigen und lecken. Rindfleisch hat deshalb die dem Lecken sich entziehenden Ohren als Applicationsstellen benutzt, welche auch in so fern sich dazu vorzüglich gut eignen, weil die Befestigung der Haut auf dem Ohrknorpel das reinliche Abpräpariren der ersteren sehr erleichtert. Rindfleisch fand nun, dass die Quecksilberkügelchen an der Oberfläche der Hornschicht haften und nur so weit zwischen die Zellen der letzteren eindringen, als durch die beginnende Abblätterung offne Spalten zwischen dieser entstehen, sich aber nie im Rete Malpighii finden. Einreibung in die Vorderarmhaut von Leichen lieferte ebenfalls negatives Resultat und erklärt sich die gegentheilige Behauptung durch Täuschung, entweder dadurch veranlasst, dass selbst nach sorgfältigstem Abwaschen mit Seifenwasser kleine Aggregate von Quecksilberkügelchen in den Furchen sitzen bleiben, welche die zu Gruppen vereinigten protuberirenden Hautpapillen von einander trennen, die leicht als in der Haut steckend betrachtet werden können, oder durch Luftbläschen, die in dem nach Blombergs Manier hergestellten getrockneten Präparate nie fehlen sollen.

Ein ebenfalls negatives Resultat erhielt Rindfleisch bei Einführung kleiner Portionen grauer Salbe in den Conjunctivalsack und Zunähen der Lidspalte (wodurch heftige Conjunctivitis

mit starker Eiterabsonderung entstand) bezüglich des Vorkommens von Quecksilberkügelchen in Conjunctiva, Cornea und den Nachbartheilen. Einführung kleiner Mengen grauer Salbe in dem Magen bei Meerschweinchen und Kaninchen tödtete von ersteren $^2/_3$, von letzteren die Hälfte in kurzer Zeit, die übrigen durch Emaciation in 6—21 Tagen; hier fanden sich Quecksilberkügelchen (theils mit schwarzem Oxydul bedeckt) im flüssigen Koth und desgleichen im festen Koth. Die Schleimhaut bot auf der Faltenhöhe zahlreiche kleinere und grössere diphtheritische Geschwüre; in den zerkleinerten durch Pigment graugefärbten Lymphdrüsen des Mesenteriums, deren Lymphkörnchen zum Theil in fettig körnigen Zerfall gerathen waren, fanden sich Quecksilberkügelchen, aber nicht im Blute und entfernten Organen, so dass Rindfleisch der Ansicht ist, es seien dieselben von den diphtheritischen Geschwüren aus in den nächsten Lymphstrom und nur bis zur nächsten „Lymphdrüsenbarrière" gelangt, aber nicht weiter befördert. Auch die Einbringung von Quecksilbersalbe in den Peritonealsack von Kaninchen ergab nur, dass die Quecksilberkügelchen durch die von Recklinghausen entdeckten grossen Stomata in das diaphragmatische Lymphgefässnetz dringen können, worin sie sich mit Fettkügelchen gemischt schon 24 Stunden nach der Operation, aber auch in gleicher Menge noch nach 15 Tagen, jedoch ohne Fett finden, dagegen weder in das Blut noch in die Mesenterial- und Retroperitoneal-Lymphdrüsen gelangen. Nach längerer Zeit fand Rindfleisch entgegen der allgemeinen Annahme, dass das Metall der grauen Salbe bei Erwärmung bis über 30° und relativer Ruhe sich feiner zertheile, das Quecksilber in der Bauchhöhle zu einer einzigen grossen Kugel, die in einem gleich grossen Hohlraume entzündlichen Exsudates lag, zusammengeflossen.

Jul. Müller glaubt, wie er sich in einem Vortrage über das von ihm für das rationellste Quecksilberpräparat gehaltene Quecksilberchlorid-Chlornatrium mit überschüssigem Chlornatrium in der med. Section der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur (vgl. Berl. klin. Wochenschr. 35. p. 425) ausspricht, dass auch bei Einreibung mit grauer Salbe das Quecksilber durch die Chloride des Schweisses in das genannte Doppelsalz übergeführt und als solches resorbirt werde, welcher Process auch bei interner Verabreichung der meisten Quecksilberpräparate, mit Ausnahme des Schwefelquecksilbers, vor sich gehe. Dr. Stern führte in derselben Sitzung für diese Theorie noch an, dass Schmiercuren bei starken Schweissen der Patienten energischer wirkten als sonst.

Zur *Casuistik der acuten Vergiftung mit Quecksilbersalzen* bringt das Maiheft des Pharm. Journal and Transact. p. 727 einen Fall, wo ein Mann das ihm gegen eine Hautaffection zu einem Bade verordnete *Mercurbichlorid* innerlich in gelöstem Zustande nahm und rasch dadurch zu Grunde ging. Von mannigfachem Interesse ist ein Fall von Eade (Lancet, Febr. 20. p. 303), wo ein 49jähr. Schäfer in der Trunkenheit eine Portion Sublimat verschluckte, das er bei seinen Schafen zu verwenden pflegte, worauf

sich nach 1 Stunde Erbrechen einstellte, durch welches das betreffende Stück im Gewicht von 1 Drachme wieder heraus befördert wurde. Trotz einer angemessenen antidotarischen (Eiweiss) und symptomatischen Behandlung der localen und entfernten Symptome (brennender Schmerz hinter dem Sternum und im Epigastrium, Blutbrechen, Aushusten blutig gefärbten Schleims, Hämaturie, blutige Stühle) und des Allgemeinzustandes (Collaps), und trotz anscheinend dadurch zu Stande gebrachter Besserung in den ersten Tagen starb der Patient unter Zunahme der Schwäche, nachdem am 4. Tage Anurie und Schlingbeschwerden, am 5. Anschwellung des Zahnfleisches und mässiger Speichelfluss eingetreten, am 8. Tage. Die 30 Stunden nach dem Tode vorgenommene Section zeigte beträchtliche Todtenstarre, starke Hyperämie der Lungen (aber keine Pneumonie), Ulceration im Oesophagus, namentlich im oberen Drittel, die Magenschleimhaut durchweg grau gefärbt, mit zahlreichen rothen Flecken von verschiedener Grösse, nicht ulcerirt, das Duodenum hyperämisch, Ileum, Cöcum und Colon dunkel und livid und deren Schleimhaut an vielen Stellen ulcerirt; Leber hyperämisch, Nieren blass, aber normal, die Blase leer. In der Leber wurden Spuren des Giftes nachgewiesen.

Eine *Vergiftung durch äussere Application von Quecksilbersalbe* ist von Leiblinger (Wien. med. Wochenschr. 1. Dec. 1869) mitgetheilt. In Tarnopol wurden 3 Personen todt im Bette gefunden, die Tages zuvor von einem Quacksalber wegen Krätze mit grauer Salbe eingerieben waren. Bei der Section fanden sich die Zähne mit Weinstein bedeckt, den Hals jedes Zahnes von der Schleimhaut entblösst, das Zahnfleisch schiefergrau und stark geschwollen, ebenso die Schleimhaut der Ober- und Unterlippe geschwollen, blau, ihres Epithels beraubt; aus dem Munde entwickelte sich ein unangenehmer Geruch. Die Haut war an einzelnen Stellen livid und zeigte an einzelnen Stellen an Händen, Füssen, Brust, Bauch und Nacken erbsengrosse braune Flecken. Die äusseren Schädeldecken, die Hirnhäute und die Hirnsinus zeigten starke Blutüberfüllung, ebenso das Gross- und Kleinhirn, in deren Substanz kleine Blutextravate sich fanden, und die Basis cerebri. Imgleichen bestand starke Hyperämie der Lungen, der Leber, Milz und beider Nieren, das Blut war dunkel und flüssig, das Herz schlaff, stark gefüllt. Die chemische Analyse wies in den Lungen, Nieren und der Haut metallisches Quecksilber nach. Im Ganzen hatten *neun* Unzen der Salbe, in welcher metallisches Quecksilber und Zinnober neben anderen Substanzen sich fanden, zur Einreibung gedient.

Chronische Quecksilbervergiftung. Hiervon dürfte ein aus der Station von Axenfeld im Hôp. St. Antoine zu Paris durch Bordier (Gaz. des Hôp. 25) mitgetheilter Fall Beachtung verdienen, insofern derselbe für die Anwendung sog. elektrischer Bäder (wobei der Kranke in einer hölzernen Wanne in angesäuertem Wasser, das mit den Polen einer Reihe Bunsen'scher Elemente in Verbindung steht) behufs Elimination des Metalls zu sprechen scheint.

Bei dem Kranken, dessen Metier das Beizen von Kaninchenhaaren war, hatte sich nach 7 Jahren Tremor mercurialis entwickelt, von dem er durch die elektrischen Bäder geheilt zu sein scheint, obschon auch andere Mittel, z. B. Schwefelbäder, daneben in Anwendung kamen. Jedenfalls aber wurde mehrere Male in diesem Bade ein Quecksilberbelag auf einer mit einem Pole in Verbindung stehenden Kupferplatte nachgewiesen. Es wäre möglich, dass derselbe von Quecksilbersalzen, die noch an der Haut hafteten, oder von dem daraus durch die Schwefelbäder erzeugten Schwefelquecksilber herrührten, aber dagegen wendet Bordier ein, dass der Kranke seit zwei Monaten sein Metier gar nicht getrieben hatte, dass Schwefelbäder zu der Zeit, wo er die elektrischen Bäder bekam, die Haut nur ganz unbedeutend schwarz färbten und dass das Kupfer verschiedene Male sich mit Quecksilber überzog, obschon der Patient jedes Mal ein Dampfbad erhielt, das doch die Regeneration der Epidermis unterstützte. Von Interesse ist ferner der elektrolytisch und chemisch gelieferte Nachweis des Quecksilbers im Speichel und im Harn, welcher letztere niemals Eiweiss enthielt.

Calomelwirkung bei Hunden. — Bei seinen Untersuchungen über Abführmittel fand Radziejewski (Arch. f. Anat. u. Phys. H. 1) Calomel bei Hunden stets heftige Nebenwirkungen bedingend, so dass schon 0,5 Grm. Widerwillen gegen Nahrung und schmerzhafte Empfindungen im Unterleibe producirten, und eine zweite gleichgrosse Gabe Gingivitis und Stomatitis mercurialis hervorrief, welche letzteren Phänomene sogar mit Erbrechen nach einer einmaligen Gabe von 0,5 Grm. auftreten und den Tod herbeiführen können, nach welchem sich intensive Injection des Magens und Duodenum, am Pylorus und in das Duodenum hinein eine Reihe erbsengrosser Hämorrhagien, bis zur Muscularis dringend, schwächere Injection und leichtere Ekchymosen in den weiteren Darmpartien fanden; Magen und oberer Theil des Dünndarms enthielten grüngallig aussehende, der übrige Darm schwarze, zäh schmierige Massen, in denen Spuren von Calomel oder Schwefelquecksilber sich nicht fanden. Bei einem mit einer Gallenfistel versehenen Hunde traten dagegen nach 2 Grm. keine Allgemeinerscheinungen, wohl aber, obschon später (60 Std.) als gewöhnlich (12 Std.), die specifischen Calomelstühle hervor, was für die Headland'sche Theorie spricht, dass das Calomel vorzugsweise durch die Galle in die Circulation gebracht wird, die Calomelstühle selbst aber von den Gaben unabhängig erscheinen lässt. In normalen Calomelstühlen findet sich Galle nur in geringen Mengen oder fehlt selbst, wohl aber die Verdauungsproducte des Pancreas, reichlich Leucin und Tyrosin, sowie Peptone, auch Indol, so dass ein Einfluss auf die Pancreasfunction evident ist.

Nachweis des Quecksilbers im Parotidensecret. — Nach Rudnew (Virchow's Jahresbericht. 1869. I. p. 332) hat Bernatzky bei einem syphilitischen, mit grauer Salbe behandelten Kranken das durch Katheterisation rein erhaltene Secret der Ohrspeichel-

drüse und ebenso den gemischten Speichel quecksilberhaltig befunden. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, dann Chlorgas durchgeleitet und weiter untersucht.

9. Blei.

Chronische Bleivergiftung. — Zur Casuistik der chronischen Bleivergiftung bringt Bial (Lit.-Vzchn. N. 10) einige Beiträge aus der Berliner Charité und eine kurze Notiz über einen Fall, wo ein junges Mädchen gegen Sommersprossen eine bleihaltige Lotion längere Zeit anwandte und danach an Symptomen von Saturnismus erkrankte, die anfangs für hysterisch gehalten wurden, aber mit Beseitigung der Ursache schwanden. Auch in Kopenhagen sind mehrere Bleierkrankungen durch den Gebrauch von Schminken, welche entweder chromsaures Bleioxyd oder Bleiweiss enthielten, durch Poulsen und Schleisner (Ugeskr. for Laeger. 1869. 3 u. 4) constatirt. Dass Cosmetica dieser Art und namentlich Haarfärbemittel durch ihren Bleigehalt schädlich wirken können, ist Thatsache, und wie dieselben in allen Ländern derartige Gefahren involviren, wird durch einen Bericht von Prof. Chandler in Washington an den Board of Health klargestellt, indem von 16 in den Vereinigten Staaten gebräuchlichen Haarfärbe- oder Erzeugungsmitteln 15 bleihaltig waren, theilweise sogar in höchst bedenklichem Grade, wie die folgende Tabelle zeigt, welche angibt, wie viel Gran Blei in einer Unze der Flüüssigkeit enthalten sind:

1.	Clark's distilled Restorative for the hair . .	0,11	Gran
2.	Chevalier's Life for the hair	1,02	"
3.	Circassian Hair Rejuvenator	2,71	"
4.	Ayer's Hair Vigor	2,89	"
5.	Prof. Wood's Hair Restorative	3,08	"
6.	Dr. J. J. O'Brien's Hair Restorer of America	3,28	"
7.	Gray's celebrated Hair Restorative	3,39	"
8.	Phalon's Vitalia	4,69	"
9.	Ring's Vegetable Ambrosia	5,00	"
10.	Mrs. S. A. Allen's Worlds Hair Restorer . .	5,57	"
11.	L. Knittel's Indian Hair Tonique	6,29	"
12.	Hall's Vegetable Sicilian Hair Renewer . .	7,13	"
13.	Dr. Tebbet's Physiological Hair Regenerator .	7,44	"
14.	Martha Washington's Hair Restorative . .	9,80	"
15.	Singer's Hair Restorative	16,39	"

Weniger schädliche Ingredienzen fand Chandler in den für die Haut bestimmten *Lotionen*, indem nur eins, nämlich Perry's Moth and Freckle Lotion, schädliche Metalle, nämlich Sublimat, Zinksulfat und etwas Blei enthielt, von Blei jedoch nur Spuren, während in der Unze 3,61 Gran Sublimat und 4,25 Gran Zinkvitriol ermittelt wurden. Von weissen Schminken waren unter 7 untersuchten drei bleihaltig; es fanden sich in 1 Unze nach Umschütteln in

Eugénie's Favorite . . . . 108,94 Gran Blei
Phalon's Snow White Enamel . . 146,28 „ „
Phalon's Snow White Oriental Cream 190,99 „ „
als Carbonat; die übrigen enthielten kohlensauren Kalk oder Zinkoxyd. In verschiedenen Puderarten für die Haut, die in den Vereinigten Staaten gebräuchlich sind, wurden schädliche Metalle nicht constatirt.

Wenn man in America durch derartige Untersuchungen die öffentliche Hygieine fördert: so scheint man in England selbst nicht einmal durch den Schaden klug zu werden, wie folgende Daten erweisen, welche Henry S. Taylor (Lanat March 19.) mittheilt. In Guildford erkrankten 27 Personen unter den ausgesprochensten Erscheinungen des Saturnismus chronicus binnen Monatsfrist, dann weitere 18 in benachbarten kleinen Orten, durch den Genuss von Bier, das aus einer und derselben Brauerei bezogen war und welches nach späterer Untersuchung T's. auch Spuren von Blei enthielt. Der Arzt untersuchte die Brauerei, fand aber nichts als mehrere neue, mit mennigehaltigem Kitt in Verbindung gesetzte Röhren, doch fand seine Vermuthung, es sei vielleicht ein Theil des Kittes in eine der Röhren gerathen, bei dem Brauereibesitzer keinen Glauben. Als sich T. aber an die Obrigkeit, den Mayor, wandte, um den Verkauf des betreffenden Bieres, das an 8 Schenkwirthe in Guildford und Umgebung verkauft wurde, sistiren zu lassen, erklärte dieser, dass es ausser den Grenzen seiner Machtbefugniss liege, und ihm weder als Ortsvorstand noch als Vorsitzenden des Board of Health zuständе, einzuschreiten, *indem eine absichtliche Verfälschung in keiner Weise vorliege!* Indessen setzte das Publicum den Intoxicationen selbst ein Ziel, indem es die Bierhäuser vermied, in denen das betreffende Bier verzapft wurde. Das brachte denn den Brauer dazu, sich die Sache noch einmal anzusehen, und unter Zuziehung von Architecten und Aerzten kam er bald ins Klare über die Ursache der Intoxication. Dieselbe fand sich in einem neuen Apparate zur Reinigung der Fässer, welcher aus einem eisernen Behälter bestand, in welchem Wasser mit Dampf bei erhöheter Temperatur gehalten wurde und dessen Deckel, weil er Wasserdämpfe durchliess, mehrmals mit Mennigekitt verkittet wurde, und zwar so ungeschickt, dass ein grosser Theil des Kittes in das Gefäss fiel, woraus er dann in die Fässer gelangte; mehr als drei Pinten eines hauptsächlich aus Mennige bestehenden Sediments wurden daraus entfernt!

Vergiftungen durch den Genuss bleihaltigen *Gingerbeers* sind in England bekanntlich wiederholt vorgekommen. Neuerdings theilt Mac Kellar (Glasgow med. Journ. Nov. p. 123) einen solchen Fall mit, wo das Abkühlen desselben in einem bleiernen Troge die Ursache des Bleigehaltes im Bier darstellte, dessen Einwirkung auf den betreffenden Kranken um so rascher hervortreten musste, als er täglich 6—8 Flaschen dieses Bieres consumirte.

F. H. Storer (Americ. med. Journ. Oct. p. 580) hat eine grosse Menge Blei im *Sherrry*, dem man beim Geschmacke nichts

Besonderes anmerken konnte, gefunden, daneben auch Spuren freier Schwefelsäure und grosse Mengen Schwefelsäure mit einer alkalischen Basis verbunden. Derselbe fand durch Versuche, dass grosse Mengen schwefelsaures Blei in Lösung durch Alkohol gehalten werden können, der mit verschiedenen Salzen gesättigt ist.

Johnson (Pharm. Journ. and Transact. Nov. 25. p. 426) beobachtete in Kings College Hospital einen Fall exquisiter Bleivergiftung bei einem Manne, dessen Geschäft in Verfertigung von Mantelsäcken und Koffern bestand. Die Ursache der Vergiftung scheint ein häufig bei seiner Arbeit benutztes schwarzes Glanzzeug, von ihm „overland cloth" genannt, abgegeben zu haben, welches bei der Analyse starken Bleigehalt zeigte. Ob nun die Manipulation mit demselben oder der Umstand, dass er die Reste zur Feuerung benutzte, die Bleivergiftung bedingte, ist nicht zu entscheiden.

Alf. Wiltshire (Brit. med. Journ. Dec. 31. p. 701) beobachtete Bleivergiftung bei einem Arbeiter in einer Kutschwagenfabrik, der die Füllung herzustellen hatte und dabei mit dem zur Befestigung dienenden Bleiweiss Jahre lang in Berührung kam. Bei Tischlern und Zimmerleuten soll Saturnismus chronicus aus gleicher Ursache vorkommen.

Bleivergiftung durch *Schnupftabak*, der in bleihaltigem Stanniol verpackt wurde, ist noch nicht ausgestorben. Einen derartigen Fall, von Garrod bei einem in Ostindien ansässig gewesenen Manne beobachtet, finden wir im Pharmac. Journ. and Transact, Dcb. 10. p. 465 erwähnt. Es handelte sich um in England fabricirten „Best Brown Rappee", der feucht war und an dessen Verpackung auf der Innenseite eine weisse Efflorescenz von Bleisalz constatirt wurde. Garrod erwähnt eine ihm gemachte Mittheilung eines indischen Arztes, der drei gleiche Fälle in Calcutta behandelte.

Sanitätspolizeiliche Massregeln bezüglich der mit Blei glasirten Kupfergeschirre. — Bezüglich der Mittel, welche von den Behörden anzuwenden sind, um den Gefahren vorzubeugen, welche bei dem Gebrauche der mit Blei glasirten irdenen Kupfergeschirre für die Gesundheit zu befürchten sind, gelangt L. A. Buchner in einem Gutachten für den Münchener Gesundheitsrath (N. Repert. der Pharm. XIX. 1) zu dem Resultat, dass kein anderer Weg übrig bleibe, als der, in öffentlichen Bekanntmachungen auf die Thatsache hinzuweisen, dass unter den auf den Markt kommenden irdenen Kochgeschirren stets viele mit nicht gehörig eingebrannter Bleiglasur versehen sind und daher, wenn sie zur Zubereitung saurer Speisen dienen, gesundheitsgefährlich werden können, dass aber mit Hülfe von Essig ein solcher Fehler nicht nur leicht zu erkennen, sondern auch in der Regel ohne Schwierigkeit zu beseitigen sei. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Kochen löst selbst schwacher Essig aus einem mit nicht fehlerfreier Glasur versehenen Geschirre so viel Blei, dass dasselbe darin durch Schwefelwasserstoff-Wasser oder verdünnte Schwefelleber-Lösung leicht nachgewiesen werden kann. Durch einmaliges längeres Aus-

kochen mit Wasser, dem ungefähr der achte Theil an Essig zugesetzt ist, lässt sich meistentheils der lösliche Antheil des in der Glasur vorhandenen Bleis entfernen. Sollte dies nicht der Fall sein, so würde von der Benutzung eines solchen Geschirres zu sauren Speisen abzurathen sein.

Therapie der Bleiaffectionen. — Méhu benutzt zur Beseitigung des bei Arbeitern in Bleiweissfabriken u. s. w. sich auf der Haut absetzenden Belags von Schwefelblei, der besonders stark auftritt, wenn Bleikranke mit Schwefelbädern behandelt wurden, und welcher namentlich an den Callositäten der Hände deutlich hervortritt, nach Méhu bedingt durch eine Verbindung des Bleistaubes mit Zersetzungsproducten der 1 % Schwefel enthaltenden Epidermis, Bäder von *unterchlorigsaurem Natron* (Eau de Labaraque). Zur Darstellung derselben werden 400 Grm. Chlorkalk durch Verreiben im Mörser in Wasser gelöst und mit der Lösung eine wässrige Solution von 800 Grm. krystallisirter Soda. hinzugesetzt, worauf kohlensaurer Kalk niederfällt und das Natriumhyperchlorid in Lösung bleibt, die dem Bade zugesetzt wird, das in einer hölzernen oder Zinkwanne genommen wird und in welchem der Kranke $1/2$—$3/4$ Stunden verweilt, sich die schwarzen Partien tüchtig reibend. Durch Zusatz von 1 Grm. Citronenöl wird der schwache Chlorgeruch des Bades völlig verdeckt; das Bad selbst bedingt keinerlei Inconvenientien. Man könnte die Menge des Salzes dreist erhöhen, doch ist das völlig unnöthig, da ein Bad, welches 2 Grm. auf das Liter enthält, völlig ausreicht. Die rauhe und trockne Haut bleikranker Individuen wird rasch durch das Bad beseitigt, was nicht bei einem mit Chlorkalk gemachten Bade der Fall sein soll. Ein Zusatz von 250—500 Grm. kohlensauren Natrons zur Zersetzung der Kalksalze des Badewassers erhöht vielleicht die Wirkung, welche sich übrigens nur auf die Haut erstreckt, nicht auf die eigentliche Bleikrankheit. Finden sich Bleiablagerungen nur local, z. B. an den Händen, so werden Maniluvien benutzt, zu denen der officinelle Liqueur de Labaraque mit dem gleichen oder doppelten Volumen Wasser verdünnt wird.

Als Vorbeugungsmittel von Bleiaffectionen in Mennigefabriken soll sich nach einer Mittheilung von Peligot in der Académie des sc. (Compt. rend. 16 Mai) der Gebrauch der Milch sehr empfehlen. Es soll durch den täglichen Genuss in einer Fabrik von Dierjean das Auftreten des Saturnismus gänzlich seit 18 Monaten aufgehört haben.

10. Zink.

Zinkchlorid. — Einen tödtlich verlaufenden Fall von Selbstvergiftung mit *Burnetts desinfecting fluid*, interessant durch den rapiden Verlauf, die Ergebnisse des Leichenbefundes und die späte Entdeckung der Art der Vergiftung, die anfangs als von Oxalsäure herrührend betrachtet wurde, beschreibt John Brunton (Glasgow med. Journ. Aug. p. 514). Der Fall betrifft eine in der Recon-

valescenz von einer schweren Krankheit begriffene Frau und das tödliche Ende von 4—5 Std. hängt ohne Zweifel mit dem Eindringen eines Theiles des Giftes in die Luftwege zusammen, von denen die oberen Parthien, Kehlkopf und Luftröhre, dieselbe weisse und lederartige Beschaffenheit zeigten, welche in dem ganzen Verdauungscanale vom Munde bis zum Rectum und auch auf der Oberfläche der Leber angetroffen wurde. Ob die in der Bauchhöhle constatirte, an den Händen des Obducenten Schmerzen erregende Flüssigkeit bei Lebzeiten oder nach dem Tode durch die Wandungen der Gedärme gedrungen, ist mit Sicherheit nicht zu sagen. Bei der mangelnden Anamnese (die Vergiftete wurde erst in Agonie gefunden) konnte erst durch die Analyse des Mageninhaltes die Diagnose auf Zinkchloridvergiftung gestellt werden und ein noch später aufgefundenes und signirtes Gefäss wies die obengenannte desinficirende Flüssigkeit als das zu Intoxication gedient habende Material nach.

Ueber eine letale Sellbstvergiftung mit *Burnetts desinfecting fluid*, welche eine durch Familienverhältnisse trübgestimmte Dame in Holloway verübte, und über eine unabsichtliche Vergiftung in Calcutta, wo bei einem Diner statt Liqueur Zinkchloridlösung umhergereicht wurde, von der übrigens nur ein Anwesender ein Glas getrunken zu haben scheint, das sofortige Erkrankung, aber nicht den Tod zur Folge hatte, wird im Pharm. Journ. May p. 726 und 728 kurze Meldung gethan.

Zinkvitriol. — Nach Eulenberg und Vohl wird in Holland und Belgien zur Brodbereitung, theils um aus schlechten Mehlsorten gutes Brod zu bereiten, theils um mehr Wasser zusetzen zu können, theils um das Brod längere Zeit gut und frisch zu erhalten, Zinkvitriol benutzt. In einem derartigen Brode wurden 35 % Zinkvitriol gefunden, woraus hervorgeht, dass von demselben weit mehr zugesetzt werden kann als vom Kupfervitriol (1 %), dessen Verwendung zu gleichen Zwecken schon lange bekannt ist (Dingl. polyt. Journ. CXCVII. 530. Oesterr. pharm. Ztschr. 23. 603).

11. Chrom.

Nachweis der Chromsäure. — Die bekannte Wasserstoffsuperoxyd-Aetherprobe auf freie Chromsäure lässt sich nach Böttger (N. Repert. Pharm. XIX. 120) sehr bequem dahin modificiren, dass man den wasserstoffsuperoxydhaltigen Aether, der beiläufig unter dem Namen „Ozonäther" neuerdings auch zur Reinigung der Luft empfohlen worden ist, vorräthig hält. Man erhält denselben leicht, indem man in einem Reagensröhrchen Baryumsuperoxydhydrat mit Aether übergiesst und in Zwischenräumen und unter Umschütteln Salzsäure hinzutröpfelt. So dargestellt lässt der Aether sich unbegrenzt lange aufbewahren und färbt sich beim Zusammenschütteln mit einer auch nur Spuren von freier Chromsäure enthaltenden wässrigen Flüssigkeit in Folge der Bildung von Ueberchromsäure schön dunkelblau.

b. Organische Gifte und Arzneimittel.

a. Kohlenstoff und künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

1. Kohlenoxyd.

Transfusion bei Kohlendunstvergiftung. — Welchen grossen Nutzen dieses neue Heilverfahren bei richtiger Anwendung gegen Zufälle der Kohlenoxydvergiftung gewährt, beweist ein von C. Hueter (Berl. klin. Wchschr. No. 28) beschriebener Fall, wo die Transfusion einen bereits nicht mehr respirirenden, in Kohlendunst Erstickten zum Leben zurückbrachte. Hueter injicirte in die Radialarterie nahezu ein Pfund defibrinirten Menschenblutes und weist mit Recht darauf hin, dass die von Einzelnen erzielten, nicht so eclatanten Erfolge ihren Grund in der Anwendung zu geringer Mengen von Blut hätten. In wie weit die von Hueter der Einspritzung in die Venen vorgezogene arterielle Transfusion sich allgemeiner einbürgen wird, muss abgewartet werden. Uebrigens war in Hueter's Falle noch 4 Stunden nach der Operation Erstickungsgefahr durch Zurücksinken der Zunge vorhanden und nach 48 Stunden lang bestand ein Zustand von Narkose, dem später vollständige Wiederherstellung folgte.

Vergiftung darch Leuchtgas. — Ein etwas auffallender Fall von Leuchtgasvergiftung, insofern als es sich nicht um das gewöhnliche allmählige Zuströmen des Gases aus offen gelassenen Hähnen oder beschädigten Röhren, wie solche im November zu Leeds den Tod von drei Erwachsenen und zwei Kindern (Pharm. Journ. and Transact. Nov. p. 426) herbeiführte, sondern um die Erstickung eines Arbeiters beim Hinabsteigen in ein grosses Gasrohr (von 4 Fuss Durchmesser) handelt, aus dem das Gas nicht völlig abgelassen war, kam im Leeds General Infirmary zur Beobachtung und wird nach Notizen von M'Gill in The Lancet vom 20 Dec. mitgetheilt. Der 20 Minuten nach dem Einsteigen in das Rohr wieder bewusstlos herausgezogene Mann blieb $^1/_2$ Stunde lang in einem Zustande von Scheintod, erholte sich dann allmählig wieder und gerieth nun in einen an Tobsucht erinnernden convulsivischen Zustand, in welchem er von mehreren Personen gehalten werden musste. Es handelte sich dabei um rasch auf einander folgende Krampfanfälle eigenthümlicher Art, die ganz ohne Bewusstsein verliefen; zuerst schrie er laut auf, dann wurde der Mund weit aufgesperrt und die Mundwinkel etwas nach unten verzogen; dann der Kopf krampfhaft nach vorn gezogen; hierauf der Kranke in einer sitzenden Stellung emporgehoben, und endlich convulsivisch in die Höhe gerichtet, so dass er kerzengerade im Bette stand und mit den Händen um sich schlug; der Puls war klein und schnell, das Athmen wie alle Körperfunctionen nicht afficirt. Nach 1—2 Stunden trat unter dem Einflusse kleiner Mengen Chloroform mehrstündiger Schlaf ein, aus welchem der Kranke gesund und mit völligem Bewusstsein erwachte.

Einwirkung des Leuchtgases auf den Pflanzenwuchs. — Prof. Freitag in Bonn hat als Sachverständiger in einem Processe der Stadt Aachen gegen die dortige Gasbeleuchtungsanstalt wegen Beschädigung städtischer Baumpflanzungen Versuche darüber angestellt, welche Bestandtheile des Leuchtgases den Pflanzenwuchs zerstören und hat gefunden, dass die Zuleitung von reinem Wasserstoff- und schwerem Kohlenwasserstoffgas in den Erdboden die Vegetation nicht beeinträchtigen, wohl aber dann, wenn diese Gase mit Theerbestandtheilen, insbesondere mit Phenylsäure geschwängert sind, welche die Wurzeln überziehen und zum Absterben bringen. Freitag spricht sich deshalb dahin aus, dass die fraglichen Gase im Erdboden sich verbreitend auf die Pflanzenwurzeln keinen schädlichen Einfluss ausüben, so lange noch Luftsauerstoff an dieselben gelangen kann, dass aber die gasförmigen Theerproducte und insbesondere die Phenylsäure, welche in geringeren Mengen in allem Steinkohlengas, in etwas grösseren in dem nicht vollständig gereinigten Gase sich finden, von dem Boden, durch welchen das Gas strömt, zurückgehalten werden und bei einer beständigen Anhäufung im Boden die Pflanzenwurzeln afficiren (Deutsche Ind.-Ztg. Oesterr. pharm. Ztschr. 15. p. 388).

2. Aethylalkohol.

Nachweis des Weingeists im Harn. — Mit Hülfe der äusserst empfindlichen, auf der Bildung von Jodoform beruhenden Reaction konnte Lieben (N. Repert. Pharm. XIX. 50) den Uebergang des Weingeists in den Harn constatiren, was auch von Seiten des Gerichtschemikers Beachtung verdient. Die in den Harn übergehende Menge des Weingeists ist zwar nur eine sehr geringe, aber gleichwohl war es möglich, seine Anwesenheit im Harn selbst nach dem Genusse von nur $^1/_4$ Liter Wein mit Sicherheit nachzuweisen. Man unterwirft zu diesem Zweck den Harn einer Destillation, versetzt die zuerst übergegangenen Antheile mit einigen Körnchen Jod und einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge und erwärmt gelinde. Bei Gegenwart auch nur der geringsten Spuren von Weingeist entsteht alsdann während des Erkaltens ein gelblicher krystallinischer Niederschlag von Jodoform. Zu beachten ist jedoch, dass nach Lieben im Menschen- und Thierharn stets eine flüchtige Substanz vorkommt, die in einem gewissen Grade auch die Jodreaction giebt, weshalb Controlversuche bei Anwendung dieser Probe nicht unterlassen werden dürfen.

3. Amylalkohol.

Rabuteau (Union méd. 91) hat die bereits von Richardson constatirte Thatsache, dass Amylalkohol giftiger als Butylalkohol und Aethylalkohol wirke, durch Versuche an Fröschen, die er in gleich starke wässrige Löeungen der fraglichen Alkohole brachte, und durch Selbstversuche bestätigt. Bei Fröschen ist da-

nach Amylalkohol 3—4 mal giftiger als Butylalkohol und 12—15 mal so stark wie Aethylalkohol. 0,5 Grm. Amylalkohol hatten mit Wein getrunken bei Rabuteau Kopfschmerz, Betäubung, das Gefühl von Zusammenschnürung in den Schläfen und Muskelschwäche zur Folge, während dieselbe Menge Butylalkohol das Befinden nicht alterirte. Indem Rabuteau darauf hinweist, dass ganz ähnliche Erscheinungen durch den in Paris von der Arbeiterbevölkerung consumirten sogenannten Vin viné, d. h. einen mit Sprit versetzten schlechten Wein bedingt würden und dass der zum Zwecke dieser Weinverderbung benutzte Rübenspiritus stets Amylalkohol enthalte, glaubt er, das als Vinage bezeichnete Verfahren für gesundheitswidrig halten zu müssen und wirft die Frage auf, ob nicht das seltene Vorkommen von Delirium tremens in Burgund und in den südlichen Departements von Frankreich sich daraus erklären lasse, dass man dort amylalkoholfreien Traubenbranntewein geniesse, während man in Nord-Frankreich fuselölhaltige Spirituosen consumire. Nach Rabuteau's Angabe finden sich im Pariser Wein höchstens 10=11 % Alkohol.

4. Aethyläther.

Aether als Berauschungsmittel. — Nach Harry Napier Draper (Pharm. Journ. and Transact. April. p. 648) wird seit etwa 5 Jahren, und zwar in Folge der Mässigkeitsbestrebungen der katholischen Geistlichkeit, in einigen Gegenden Nordirlands (Londonderry, Antrim und Tyrone), besonders in den Städten Draperstown, Maghera, Cookstown und Omagh, Aether statt Whisky consumirt. Es geschieht dies besonders von kleinen Farmern, Taglöhnern u. s. w., die gewöhnlich 2—4 Drachmen Aether unvermischt auf einmal zu sich nehmen und dies 2—6 mal täglich repetiren. Vor und nach der Dosis wird ein Mundvoll Wasser genommen. Der Rausch tritt rascher als nach Alkohol ein und vergeht wieder rascher. Der Athem der Aethertrinker lässt sofort dieselben erkennen und, wenn dies nicht eine Uebertreibung ist, „überwiegt auf den Märkten zu Draperstown der Aethergeruch den der Schweine, des Tabacksdampfes und der ungewaschenen Menschen." Man benutzt den sog. methylirten Aether, der aus dem methylated spirit gewonnen wird, doch kommt die Wirkung des Methylalkohols bezw. Methyläthers dabei wohl nicht in Betracht. Solcher methylirter Aether ist etwa 4 mal so billig als aus reinem Alkohol dargestellter.

Es ist auffallend, dass sich bei einem derartigen Consum des Aethers in Irland bisher keine schädlichen Effecte gezeigt haben, da das Vorhandensein eines *Aetherismus chronicus* und dessen Entstehung durch verhältnissmässig kleine Mengen Aether nicht in Abrede gestellt werden kann. So beschreibt noch neuerdings G. Martin (Gaz. des Hôp. No. 54) einen solchen Fall, wo bei einer Dame, welche wegen Verdauungsstörungen täglich bei der Mahlzeit ein mit Aether imprägnirtes Stück Zucker zu verschlucken pflegte, sich schon nach anderthalb Monaten die Symptome einer chronischen

Aethervergiftung entwickelten, die sich beim Weitergebrauch des Mittels, obschon im Ganzen nur 180 Grm. consumirt wurden, zu einer beträchtlichen Höhe steigerten. Sie bestanden in starkem Zittern der Finger und der Zehen, Erbrechen schleimiger Massen am Morgen beim Erwachen und intercurrenten Schmerzen, deren Sitz das untere Ende der Speiseröhre zu sein schien. Auffallend rasch ist das Verschwinden derselben, da schon 8 Tage nach Beseitigung des Aethers bei wenig eingreifender Behandlung sowohl das Zittern als die Schmerzen völlig aufhörten.

Todesfall durch Aetherisiren. — Ein solcher wird von Walter Burnham (Boston med. and surg. Journ. Decb. 8. p. 377) aus dem Secessionisténkriege mitgetheilt. Er ist zwar ohne Bezug auf die Frage, ob Aether oder Chloroform, welche man in Boston bekanntlich wie in Lyon für den Aether zu entscheiden pflegt, aber er beweist, wie unverantwortlich manche transatlantische Aerzte und Chirurgen zu handeln im Stande sind. Ein armer Teufel von Deutschen, der von einem Rifleschützen eine Miniékugel in den Schenkel erhalten hatte und amputirt werden sollte, wurde geradezu zu Tode ätherisirt. Der Chirurg, welcher die Amputation ausführen wollte, befahl nämlich, trotz sich einstellender stertoröser Respiration das Aetherisiren stets fortzusetzen, trotz wiederholten Einspruchs des ihm militärisch untergeordneten Assistenten, bis der Letztere erklärte, es ginge nun nicht mehr, denn der Mann sei todt. „Sie haben Recht, Doctor," sagte der Chirurg, und damit war es aus.

5. Aethylschwefelsäure (Sulfovinylsäure).

Aethylschwefelsaures Natron (Natron sulfovinylicum) *als Purgans.* — Durch Rabuteau ist das äthylschwefelsaure Natron als mildes Laxans, das weder Kolikschmerzen noch krampfhafte Zusammenziehung der Eingeweide bedinge und deshalb auch während der Katamenien und Gravidität ohne Anstand gegeben werden könne, empfohlen und in Anwendung gebracht. Das Mittel bedingt, wenn es bei Hunden direct in die Blutadern eingespritzt wird, ausser etwas Trockenheit im Munde und einer geringen Verzögerung der Stuhlgänge keine Störung des Befindens. Bei Menschen rufen kleine Dosen (5 Grm.) etwas vermehrte Harnabsonderung hervor; 10 Grm. wirken bei Kindern, 20—25 Grm. constant bei Erwachsenen purgirend. Im Urin sind die schwefelsauren Salze vermehrt, daneben aber kommt auch äthylschwefelsaures Natron in demselben vor, wie Rabuteau daraus erkannte, dass er nach dem Ausfällen der Sulfate vermittelst Chlorbarium in dem Filtrate noch ein weiteres Präcipitat durch Chlorbarium erhielt, nachdem dasselbe mit Königswasser versetzt und erwärmt worden war. Die Elimination ist in 2—3 Tagen vollständig beendet, worauf Rabuteau den für die Anwendung des neuen Purgans sehr ins Gewicht fallenden Umstand, dass es keine consecutive Verstopfung bedingt, zurückführt. Für das Medicament spricht auch sehr sein schwa-

cher und hinterdrein etwas süsslicher Geschmack, und in Selterswasser soll es sogar angenehmer zu nehmen sein als Magnesia citrica, deren Gebrauch Rabuteau wohl etwas zu ängstlich als zur Bildung von Blasensteinen aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia prädisponirend ansieht. Kinder nehmen das Salz leicht und gern. Gegen die Verallgemeinerung des Gebrauchs dürfte am meisten die leichte Zersetzbarkeit und Hygroscopicität, die der Aufbewahrung in krystallisirtem Zustande hindernd in den Weg tritt, in Betracht kommen, doch soll das äthylschwefelsaure Natron in Glycerin gelöst sich lange Zeit halten (Gaz. hebdom. de Méd. 10 Juni. No. 23).

6. Chloroform.

Todesfälle in der Chloroformnarkose. — Wie gross der Einfluss von krankhaften Veränderungen des Herzmuskels auf das Zustandekommen von Todesfällen in der Chloroformnarkose ist, beweisen mehrere neuerdings veröffentlichte Beobachtungen. Eine im Brit. medic. Journ. Jan. 8 mitgetheilte betrifft einen 26jährigen Mann, welchem eine kleine Operation am Fusse im Middlesex-Hospital von De Morgan gemacht werden sollte und welcher am Syncope zu Grunde ging, obschon nur eine Drachme Chloroform verbraucht und die Anästhesie nicht vollständig war; hier wies die Section körnige Entartung des Herzmuskels und frische entzündliche Processe an den Klappen der Aorta und Bicuspidalis nach. Ein zweiter Fall, der im London University Hospital bei einem Steinkranken sich zutrug und wo die Section Fettablagerungen zwischen den Muskelbündeln und partielle Fettentartung der Muskelbündel selbst constatirte, findet sich im Brit. med. Journ. May 10 mitgetheilt; derselbe bietet nur in so fern Abweichungen, als mittelst eines Apparates inhalirt wurde und als sich schon ziemlich früh etwas stertoröses Athmen einstellte. Ein dritter Fall (Brit. med. Journ. April 30. p. 441) kam in Moorfields bei einem ältlichen Manne vor, der schon früher einmal Chloroform inhalirt hatte, ohne dadurch besonders afficirt zu werden; diesmal war er, trotzdem nur sehr wenig Chloroform verbraucht war, etwas unruhig, doch zeigten sich keine beunruhigenden Symptome bis zum Eintritt des Todes durch plötzlichen Stillstand des Herzens wie Aufhören des Athmens, in einem Momente, wo der Apparat nicht gebraucht wurde. Die Sectionsresultate waren die nämlichen. Eine vierte Beobtung wurde in *Wien* auf der Klinik von Billroth (Wien. med. Wochenschr. 16. p. 254) bei einer an Kniegelenkssteifigkeit in Folge von Gelenk-Rheumatismus Leidenden gemacht. Dieser Fall ist dadurch merkwürdig, dass der synkoptische Tod erfolgte, nachdem man bereits zu chloroformiren aufgehört hatte; auch hier fand sich der Herzmuskel von bräunlich-gelber Farbe und brüchiger Beschaffenheit, so wie Veränderungen der Klappen in Folge des stattgehabten Gelenk-Rheumatismus, welche jedoch keine durch Auscultation wahrnehmbare Veränderungen der Herztöne herbeigeführt hatten, da sonst das Chloroformiren unterblieben wäre.

Sonstige Chloroformtodesfälle in England beweisen die Gefahren der Chloroformisation bei anämischen Subjecten. So ein Fall im University College zu London (Brit. med. Journ. April 30. p. 442) bei einem ganz anämischen jungen Menschen, der gerade nach Beendigung der Operation (Amputation einer Zehe) und 2 Minuten nach Entfernung des Apparates zu Grunde ging, nachdem Erbrechen und Pulslosigkeit eingetreten waren. Auch in einem dadurch besonders interessanten Falle, dass der Entdecker der anästhetischen Eigenschaften des Chloroforms, Sir J. Y. Simpson, das Chloroform (ohne Apparat) administrirte und so noch kurz vor seinem Tode die erste Bekanntschaft mit einem Chloroformtodesfalle zu machen Gelegenheit hatte, wird die Verstorbene, bei welcher eine Ovariotomie vorgenommen wurde, als dünn und abgemagert bezeichnet; bei derselben stellte sich plötzlich Erbrechen, Blässe des Gesichts, Oeffnen der Augen, Pupillenerweiterung und Stillstand der Respiration ein; die künstliche Athmung hatte nur kurzen Erfolg, da die Patientin bald aufs Neue collabirte (Med. Times and Gaz. Febr. 26. p. 224). Eine Zusammenstellung der im Jahre 1869 und in den ersten 6 Monaten des Jahres 1870 vorgekommenen Chloroformtodesfälle in England ergibt für diesen Zeitraum nicht weniger als 17 Fälle, davon 7 in der ersten Hälfte des J. 1870 (Brit. med. Journ. July 2. p. 9), nämlich ausser den fünf schon beschriebenen noch einen im York County Hospital an einem 68j. Manne beobachteten, wo kaum 1 Drachme Chloroform gebraucht war, um ihn behufs Vornahme einer Amputation des Fusses in Anästhesie zu versetzen (vgl. Brit. med. Journ. Jan. 22. p. 89), und einen weiteren bei einer 30j. Dame in Acrington, der ein Zahnarzt unter Chloroformnarkose den dritten Zahn ausziehen wollte (vgl. Brit. med. Journ. Apr. 2. p. 340). Aus dem Oct. 1870 datirt noch ein Fall aus dem Royal Free Hospital, wo ein an Tetanus in Folge einer Verwundung am Finger Leidender, bei welchem der betreffende Finger amputirt werden sollte, im Beginne der Chloroformnarkose zu Grunde ging (Pharm. Journ. and Transact. Oct. 8. p. 286).

Aus Oesterreich stammt noch ein zweiter Todesfall, welchen Blodig aus Graz (Wien. medic. Wochenschr. 60) mittheilt. Der Fall ist bemerkenswerth durch den Umstand, dass der Tod nach beendigter Operation (Auslöffelung des traumatischen Staars) beim Anlegen des Verbandes eintrat. Der Patient, ein 11j. sonst gesunder Bauerbursche, war nicht völlig anästhetisch, wenigstens machte er bei Einführung des Staarlöffels in das Auge mehrfache Bewegungen. Der Tod erfolgte durch gleichzeitiges Stillstehen der Respiration und des Pulses; kurz vorher war der Athem oberflächlich und etwas beschwerlich geworden. Durch künstliche Respiration wurden nach 11 Minuten wieder tiefere Athemzüge, später auch bessere Färbung des Gesichts und der Lippen erzielt, aber nach $^3/_4$stündiger Arbeit erlosch das Leben ganz. Es waren etwa 2 Drachmen tadellosen Chloroforms verbraucht. Die Section bot ausser etwas Anämie des Gehirns und Hyperämie der unteren Lun-

genlappen, der Leber und der Nieren, sowie Zusammenziehung der linken Herzhälfte und Erschlaffung der rechten Herzhälfte, ferner Flüssigkeit des Blutes nichts Bemerkenswerthes oder den Fall Aufklärendes.

Auch aus *Dänemark* wird ein Todesfall durch Chloroformiren von L. Jacobsen (Ugeskr. for Laeger. 1869 p. 305) mitgetheilt, welcher gerade nach der Ausführung einer Operation, hier des Steinschnittes, eintrat. Die Narkose dauerte ungefähr 15 Minuten, und gleich darauf, während der Operateur damit beschäftigt war, die Wunde zu reinigen und die Blutung zu stillen, bemerkte man, dass der Puls plötzlich schwächer, die Respiration oberflächlicher wurde, gleichzeitig bekam das Gesicht ein collabirtes Aussehen, der Mund stand offen. Trotz aller angewandten Mittel hörte die Pulsbewegung und die Respiration im Laufe einiger Minuten vollständig auf, und trotz anhaltender Anwendung verschiedener Wiederbelebungsmittel blieb das Leben erloschen.

Endlich haben wir einen Todesfall aus Jokuhama in *Japan* beim Chloroformiren nach Pharm. Journ. and Transact. Oct. 29. p. 317 zu verzeichnen, wobei der betreffende Chirurg schlecht wegkam, da ihn die Jury einer nicht angemessenen Anwendung des Chloroforms zieh. Leider sind die Gründe dieses Urtheils, welches dem Arzte die Summe von 5000 Dollars kostete, nicht mitgetheilt.

Ursache des Todes bei Chloroformvergiftung und Wiederbelebung bei Unglücksfällen in der Narkose. — Ueber dieses wichtige Thema hat der bekannte B. W. Richardson (Med. Times and Gaz. May 14. May 28. July 28.) mehrere interressante Vorträge gehalten, in deren ersterem er die bereits oben erwähnte Zunahme der Chloroformtodesfälle in England betont. In den acht Hospitälern von Norwich, Lynn, Stafford, Wolverhampton, Newcastle-under-Tyne, Brighton und Birminghan (General und Queens Hospital) kam von 1848—1864 unter 17000 Chloroformirten 1 Todesfall vor, von 1864—1869 unter 7500 Chloroformirten 6=1: 1250. In den sechs Hospitälern von Lincoln, Bath, Cambridge, Oxford, Reading und Nottingham war das Verhältniss in dem erstgenannten Zeitraume viel ungünstiger, indem unter 7900 Chloroformirten 3 Todesfälle eintraten, dafür machte sich aber keine Steigerung geltend, denn von 1865—1869 kam ein Todesfall unter 2765 Chloroformirten vor. Richardson glaubt aus diesen Zahlen den Schluss ziehen zu dürfen, dass in England etwa 1 Todesfall auf 3500 Chloroformirte komme, was offenbar dem Continent gegenüber ein sehr ungünstiges Verhältniss ist.

Richardson glaubt, dass die Arten des Todes bei Chloroformirten nicht so einfach seien, wie man gewöhnlich annimmt, sondern dass man zu unterscheiden habe:

1. *Tod durch syncopale Apnoe.* Dahin gehören die Todesfälle, welche in der ersten Minute des Chloroformirens eintreten, und welche Richardson bedingt erachtet durch Reizung des peripherischen Nervensystems, nach ihm der Lungenendigungen des Vagi, wodurch zunächst zeitweiser Stillstand der Respiration, Anhäufung

von Kohlensäure im Blut resultirt, dann durch Reizung des Vagus und Stillstand der Herzaction. Eine *Prädisposition* für diese Todesart gibt *das rasche Zuführen des reizenden Anästheticums*, welches deshalb vermieden werden muss und *gewaltsames Chloroformiren*, zumal bei schwächlichen und zarten Individuen, die sich sträuben und den Athem anhalten. Experimentell lässt sich diese Todesart bei Thieren dadurch hervorbringen, dass man sie plötzlich unter eine mit Chloroformdämpfen gefällte Glocke bringt.

2. *Tod durch epileptiforme Syncope.* Hierher rechnet Richardson die Todesfälle im zweiten Stadium der Narkose, wo das Chloroform auf das gesammte Muskelsystem eine reizende Einwirkung ausübt und dann plötzlicher Stillstand des Pulses erfolgt. Der Tod erfolgt oft nach kurz zuvor eingetretenem Erbrechen; durch den Wechsel der in dem genannten Stadium der Narkose bestehenden Muskelstarre mit Erschlaffung ist eine Analogie mit Epilepsie gegeben. Bei dieser seltenen Todesart finden sich die Lungen und das Gehirn bleich und blutleer, ebenso das linke Herz und die Arterien blutleer, während das rechte Herz und die Venen von Blute strotzen. Richardson sucht die Todesursache in einer übermässigen Reizung des Sympathicus und betrachtet daher *als prädisponirende Momente gastrische Reizung und Hysterie.* Dem Vorkommen dieser Todesart wird nach Richardson dadurch am besten vorgebeugt, dass *man durch rasches Zuleiten des Chloroforms im zweiten Stadium dasselbe möglichst abkürzt.* Man kann diese Todesart bei Thieren dadurch herbeiführen, dass man das zweite Stadium der Narkose durch allmählige Zuleitung des Anästheticums verlängert.

3. *Tod durch Paralyse des Herzens.* Hierher gehören die im Stadium der Muskelerschlaffung eintretenden Todesfälle, welche durch zu lange fortgesetzte allmählige Zuleitung des Chloroforms bedingt werden. Der Tod erfolgt hier durch gleichzeitiges Stillstehen der Circulation und Respiration. Man findet nach demselben die elektrische Reizbarkeit der Athem- und Körpermuskeln erhalten, die des Herzmuskels zerstört. Diese Todesart würde nach Richardson's Ansicht beim Menschen häufiger vorkommen, wenn man es nicht vermiede, das letzte Stadium der Narkose zu schaffen, ist aber um so mehr zu fürchten, wenn der rechte Herzventrikel erweitert und krank ist.

4. *Combinirte Todesart*, hervorgegangen aus der durch das Chloroform bedingten Depression und chirurgischem Shock. Diese Combination kann hervorgehen:

a) aus dem Eintreten von Hämorrhagien während und durch die Narkose;

b) aus der Ausführung von Operationen, ehe die Bewusstlosigkeit eingetreten, im Stadium der Excitation; dahin gehören die vielen Fälle, in welchen der Tod synkoptisch bei Ausführung von kleinen Operationen eintritt, z. B. bei Extraction von Zähnen, und es erklärt sich eben daraus, dass man in solchen Fällen oft rasch

zur That greift, die grosse Zahl der Chloroformtodesfälle unter diesen Umständen, welche die Statistik nachwies;

c) aus Shock im späteren Stadium bei bestimmten Operationen, so bei *Ovariotomie* und bei Operationen von Ankylosen. Nach den Erfahrungen von Richardson kann bei diesen Operationen, bei der Ovariotomie z. B. bei Einführung der Hand oder der Schwämme in die Bauchhöhle der Puls klein und intermittent werden, ja selbst momentan cessiren.

Bezüglich der *Wiederbelebung* giebt Richardson an, dass nach Ausweis seiner Thierversuche etwa 1/3 der Fälle Chancen für die Wiederherstellung des Lebens bietet, dass bei synkopaler Apnoe dieselben am grössten, bei Paralyse des Herzens dagegen am geringsten sind, übrigens von verschiedenen äusseren Umständen influirt werden. Dahin gehört, dass die Wiederbelebung bei kühler Temperatur besser gelingt als bei warmer und dass sie bei längerer Dauer der Chloroformisation minder gut von Statten geht.

Das einzige geeignete Mittel zur Wiederbelebung nennt Richardson die *künstliche Respiration*, hebt aber hervor, dass *bei der Vornahme derselben höchst behutsam zu Werke zu gehen sei und jede unnöthige Bewegung und Erschütterung vermieden werden müsse*, da diese die Chancen der Wiederherstellung verringern. Sie muss bis zum Wiedereintritt natürlicher Athembewegungen fortgesetzt werden. Galvanische Reizung des Zwerchfells verwirft Richardson ganz, weil dadurch Erschöpfung der Athemmuskeln herbeigeführt werde. Auch Elektropunktur des Herzens und die Anwendung von Strychnin als Antidot des Chloroforms gaben keine Resultate, welche befriedigen konnten.

In Bezug auf *Vorsichtsmassregeln beim Chloroformiren*, so weit solche nicht schon aus den obigen Angaben über die Todesarten hervorgehen, spricht sich Richardson folgendermassen aus:

1. Erweiterung des rechten Herzventrikels und des venösen Systems contraindicirt das Chloroformiren unbedingt. Andre Herzkrankheiten und ebenso wenig Krankheiten der Lungen und der Nieren können nicht als contraindicirend gelten.

2. Beim Chloroformiren muss das Verhalten des zu Chloroformirenden Freiheit der Respiration und der Circulation in vollem Masse gestatten, daher Vermeiden von Binden und Entkleiden. Die beste Position ist die halbliegende; Sitzen ist schädlich für das Herz, starke Neigung nach rückwärts hindert die Respiration und befördert das Rücksinken der Zunge; auch lässt sich in halbliegender Position der Kranke anästhesiren und operiren, ohne dass Bewegungen ausgeführt werden.

3. Speisen sind am passendsten 3 Stunden vor Application des Chloroforms zu geben, am besten Bouillon mit etwas Brod. *Sherry* kann von Nutzen sein, insofern dadurch die moralische Stimmung des zu Operirenden gehoben wird.

4. Anfüllung der Gedärme mit Gas oder Fäces ist eben so schädlich wie die Anfüllung des Magens, weshalb man Tags zuvor am besten drastische Pillen giebt.

5. *Man soll nicht bei zu feuchter Luft und bei zu warmer Temperatur* chloroformiren. Zu grosse Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre verzögert das Eintreten und die Verdichtung der Chloroformdämpfe im Blute, verlängert die einzelnen Stadien, zieht die Erholung in die Länge, bedingt leicht Circulationsstörungen und setzt Niederschläge auf die Bronchialschleimhaut und in den Lungenbläschen, die das Athmen behindern. Zu hohe Temperatur wirkt beschleunigend auf die Ueberführung des Chloroforms in den gasförmigen Zustand, und die Narkose ist daher für die synkopale Apnoe prädisponirend. 12—16° R. sind die beste Temperatur.

6. Die Anwendung von Einathmungsapparaten und von Mischungen von Chloroform mit Alkohol oder Aether haben keine Vorzüge.

7. Beim Beginne des Anästhesirens ist das Chloroform allmählig und ohne jeden Zwang zuzuführen; Kinder, Frauen u. s. w. sind, ehe man das Anästheticum administrirt, in geeigneter Weise zu beruhigen.

8. Nach Beendigung des Excitationsstadiums ist (nach dem Vorgange von Snow) das Chloroform in grösseren Mengen zuzuleiten, um das Stadium der Muskelrigidität rasch zu überwinden.

In Bezug auf den Einfluss der Angst auf das Vorkommen von Chloroformtodesfällen haben sich sowohl Simpson (a. a. O.) als auch Jeannel (Gaz. hebdom. May 17) ausgesprochen. Der Erstere thut dar, dass eben manche Fälle sog. Chloroformtodes nicht die Folge desselben, sondern der Angst an sich seien und führt eine Reihe von Belegen aus der Edinburger Praxis an, wo vor Einführung des Chloroforms Patienten synkoptisch auf dem Operationstische zu Grunde gingen, ehe die Operation begann. Jeannel meint, man solle den Patienten nicht wissen lassen, dass man ihn operiren wolle nnd ihn im Zimmer unter dem Vorgeben chloroformiren, dass man einen Versuch anstellen wolle, ob das Chloroform bei ihm wirke, und ihn dann chloroformirt in den Operationssaal schaffen.

Aus einer Statistik der Anästhesirungen auf der Augenabtheilung von Guy's Hospitals welche Brader (Brit. med. Journ. Jan. 29) mittheilt, entnehmen wir, dass unter 3224 Chloroformirten (1863—1869) 45 mal asphyktische (Erstickungs-) und 5 mal synkoptische (Herzschlags-) Erscheinungen sich einstellten. Alle diese Patienten erholten sich von selbst, nachdem man sie *langsam und behutsam auf die linke Seite gelegt hatte*, ein Verfahren, welches Richardson ausdrücklich billigt.

Erkennung von Chloroform. — A. W. Hofmann (Bericht. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 1870. 769) empfiehlt die von ihm vor einigen Jahren (man vergl. Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 107) beobachtete Einwirkung des Chloroforms auf Monamine bei Gegenwart von Alkalien, bei welcher stets die Bildung eines der von ihm entdeckten furchtbar riechenden Isonitrile stattfindet, zur Erkennung kleiner Mengen des Chloroforms, namentlich in solchen Fällen, wo es sich um Unterscheidung desselben von anderen ihm sehr

ähnlichen Verbindungen handelt. Der unerträgliche Geruch des entstehenden Isonitrils, das zugleich auf der Zunge einen äusserst bitteren Geschmack und im Schlunde eine kratzende erstickende Empfindung hervorruft, ist ein fast unfehlbares Merkmal der Anwesenheit von Chloroform, das nur noch Bromoform und Jodoform, sowie solche Körper theilen, die, wie z. B. das Chloral, bei Einwirkung von Alkali eine dieser Verbindungen liefern. Man stellt den Versuch einfach in dieser Weise an, dass man die zu prüfende Flüssigkeit in eine Mischung von Anilin — oder irgend eines anderen Monamins — und weingeistiger Aetznatronlösung eingiesst, worauf dann entweder sogleich, jedenfalls aber bei gelindem Erwärmen heftige Reaction unter Entwicklung des Isonitrils erfolgt, wenn Chloroform zugegen ist. Die Reaction ist so empfindlich, dass sich 1 Th. Chloroform in 5—6000 Th. Weingeist gelöst noch mit Sicherheit erkennen lässt. Das dem Chloroform so äusserst ähnliche Chloräthyliden liefert bei gleicher Behandlung keine Spur des Isonitrils.

7. Methylenbichlorid.

Zu dem im vorjährigen Berichte erwähnten ersten *Todesfalle* durch dieses von B. W. Richardson zuerst empfohlene und neuerdings von P. Miall (Brit. medic. Journ. Jan. 1) als rascher und in geringerer Menge wirkend bezeichnete Anästheticum ist im April ein zweiter hinzugekommen, welcher im Brit. med. Journ. May 7. p. 460 berictet wird. Derselbe ereignete sich in Guy's Hospital und betraf einen 40jährigen Mann von gesundem Aussehen, bei welchem an beiden Augen eine künstliche Pupille angelegt werden sollte; der Tod erfolgte nach Beginn der Operation und 5 Minuten nach dem Anfange der Inhalation, wie es scheint, durch Erstickung, da das Gesicht sehr livid und die Respiration sehr oberflächlich wurde, ehe der Herzschlag aufhörte und da bei der Section sich ausgesprochene Hyperämie der Lungen fand.

8. Aethylidenchlorid.

Ob dieses von Liebreich (Berl. klin. Wochenscha. 31. 32. 33) und B. v. Langenbeck (ebendas. 33) befürwortete, in England schon vor 19 Jahren bekannt gewordene Ersatzmittel des Chloroforms, über dessen chemische Eigenschaften im pharmaceutischen Berichte das Nöthige mitgetheilt ist,. sich eben so rasch Eingang verschaffen wird, wie das Chloralhydrat, dürfte sehr zu bezweifeln sein. Die Vorzüge, welche ihm nachgerühmt werden, sind der rasche Eintritt der Narkose, die schon in 1 bis $1^1/_2$, höchstens bis 3 Minuten durch das Mittel herbeigeführt wird, der ruhige Verlauf derselben, die Fortdauer der Anästhesie zu einer Zeit, wo der Kranke schon Bewegungen macht und im Begriffe steht, zu erwachen, endlich die Annehmlichkeit, dass das Mittel dem Patienten nicht so widerstrebt, wie das Chloroform, weshalb z. B. Kinder dagegen

minder widerspenstig sind. Bei Trinkern führt es ganz wie Chloroform Excitation herbei. Offenbar sind die bis jetzt gemachten Erfahrungen durchaus nicht ausreichend, um über den Werth des Mittels urtheilen zu können, denn es sind bis jetzt nur 6 Fälle publicirt, bei denen es in Anwendung gebracht wurde. Wenn Langenbeck meint, dass er unter dem Gebrauche des Aethylidenchlorids *ruhiger* als unter dem des Chloroforms operire: so hat das offenbar seinen Grund darin, dass ihm eben Todesfälle unter Anwendung des Chloroforms vorgekommen sind, welche ihm Besorgniss einflössen. Sollte ihm ein solcher unter dem des Aethylidenchlorids vorkommen (die Möglichkeit dafür ist gewiss nicht abzustreiten), so würde offenbar die Ruhe in gleichem Maasse wie beim Chloroform verschwinden. Die Furcht vor Zersetzungsproducten, für welche E. Mitscherlich als Gewährsmann angeführt wird, die sich spontan im Chloroform bilden sollen, ist bei gehöriger Vorsicht leicht zu beseitigen, und wenn man sich beim Chloroform des für die Erprobung der Reinheit des Aethylidenchlorids von Liebreich empfohlenen Verfahrens, der Bestimmung des Siedepunktes, bedient, so wird man sich vor dem gefährlichen Zweifach-Chlorkohlenstoff, der in zersetztem Chloroform sich findet, leicht hüten können, da der Siedepunkt beider viel mehr differirt als der des Chloräthylidens und der dasselbe betreffenden Verunreinigungen. Liebreich gibt für das Aethylidenchlorid an, dass es zwischen 60 bis 62° siede, und dass alle Sorten, welche einen niedrigeren Siedepunkt besitzen, excitirend wirkten und bei Thieren selbst den Tod bedingten. Regnault gab den Siedepunkt auf 64° an und Hager gibt ihn mit Limpricht zu 58 bis 59° an, während Schering u. A. ihn auf 60° setzen (vgl. das Referat über Pharmacie a. a. O.). Dass von den Herren nun Einige kein wirklich völlig chemisch-reines Product gehabt haben, ist sicher, umsomehr als auch die Angaben über das specifische Gewicht auseinandergehen. Die Chirurgen aber, welche damit manipuliren, trifft der Vorwurf, welchen E. Mitscherlich Langenbeck machte, in weit höherem Grade: sie wissen nicht, was sie anwenden. Uebrigens ist, wie oben bemerkt, das Aethylidenchlorid als Anästheticum schon längst in England von dem bekannten John Snow geprüft worden (Pharm. Journ. July 2).

9. Chloralhydrat.

Das Chloralhydrat, dessen Einführung als schlafmachendes Mittel in die medicinische Praxis sich im Laufe des Jahres 1870 allgemein vollzogen hat, ist der Gegenstand einer so zahlreichen Menge von Arbeiten, namentlich bezüglich seiner therapeutischen Verwerthung geworden, dass es uns ganz unmöglich ist, auf alle einzugehen, wollten wir nicht die unserem Berichte gesteckten räumlichen Grenzen bedeutend überschreiten. Wir begnügen uns daher bezüglich der therapeutischen Benutzung des Chloralhydrats die Resultate hervorzuheben, welche uns aus den verschiedenen

Arbeiten hervorzugehen scheinen und wollen im Detail nur auf die physiologischen Arbeiten und die toxikologischen Verhältnisse, sowie auf das Verhalten des Chloralhydrats im Organismus eingehen. Hinsichtlich der therapeutischen Anwendung dürfte Folgendes als feststehend zu erachten sein:

1. Das Chloralhydrat bewährt sich als *Hypnoticum* in manchen Fällen, wo Morphium oder Opium keine schlaferregende Wirkung äussern, und es kann besonders da seine Anwendung als indicirt gelten, wo Morphium oder Opium brechenerregend wirken oder aus anderen Gründen nicht ertragen werden. Als Hypnoticum kann das Chloralhydrat in den verschiedensten krankhaften Zuständen günstige Dienste leisten, nicht allein bei nervöser Insomnie, sondern auch bei Asthma (Plomley, Lancet, Febr. 26), bei Phthisis (Bennett, Practitioner, IV, 262), selbst in febrilen Affectionen (Fraser & Muirhead, Edinb. med. Journ. Janv. 1. — Strange, Med. Times, Sept. 17), bei Rheumatismus acutus und Gicht, Scharlachfieber und Urämie (Ogle, Practitioner, V. 153).

2. Diese hypnotische Wirkung bleibt auch bei Personen, welche an *Opiumgebrauch* oder *Alkoholgenuss* gewöhnt sind, nicht aus (Simpson a. a. O. — Clarke, Boston med. and surg. Journ. July 16). Nach Clarke wird sie bei Opiophagen durch die vorangehende Dosis Opium sogar verstärkt.

3. *Es gibt Individuen und Krankheitszustände, wo der hypnotische Effect des Mittels sich nicht geltend macht* und wo sogar statt dessen ein Zustand von grosser Excitation eintritt, ohne dass diese excitirende Wirkung abhängig zu sein braucht von Verunreinigungen des Präparates oder von einer unangemessenen Dosis oder von bestehender Nervosität und Hysterie der Kranken.

Dieser Satz ist abgeleitet aus Beobachtungen von Strauss (Berl. klin. Wochschr. 37), von Lange in Königsberg (Berl. klin. Wochenschr. 10), der deshalb das Papaverin für ein werthvolleres Hypnoticum bezeichnet, von Simpson (a. a. O.), von Bence Jones, Med. Times and Gaz., May 28), der es namentlich bei der Darreichung in frühen Morgenstunden statt Schlaf Kopfweh bedingend fand, von More Madden (Dubl. Quart. Journ. May. p. 331) und von Porta (Lit.-Vzchn. N. 27). Nach Letzterem und nach Goolden kann es vorkommen, dass die erste Gabe von ruhigem Schlafe gefolgt ist, während auf alle anderen eine Excitation eintritt. Die *betreffende Excitation kann sich bis zu psychischer Alteration steigern.* Einen solchen Fall beobachtete Rupstein (Lit.-Vzchn. N. 26) aus dem Göttinger Ernst-August-Hospital an einer 31jährigen Schwangern, die 10 Minuten nach dem Einnehmen von 2 Grm. Chloralhydrat aus dem Bette sprang, unzusammenhängend sprach, umherlief und ihre Umgebung nicht erkannte. Die meisten Beobachtungen von rauschähnlichen Zufällen nach Chloral machte Oppenheimer (Bayr. ärztl. Intelligenzbl. 13). Ihm zufolge sollen sie namentlich bei mehrmaliger Verabreichung von Chloralhydrat sich manifestiren, je grösser die Pausen werden, ehe die Patienten einschlafen. Unruhe, Jactation, lautes Sprechen und

Singen, bei aufgehobenem Bewusstsein, rothem Gesichte und starker Füllung der Venen, sowie bei kühlen Extremitäten characterisiren nach Oppenheimer den betreffenden Zustand. Es können solche Delirien eine ausgesprochene Aehnlichkeit mit dem Alkoholdelirium bekommen, so hat Grainger Steward (Edinb. med. Journ. June. p. 1139) einen Fall beobachtet, wo das für das Delirium tremens — das in dem betreffenden Falle absolut nicht im Spiele sein konnte — so charakteristische Sehen von kleinen Thieren, insonderheit Ratten, als Symptom hervortrat. Verbürgt wird das Vorkommen solcher Excitationsphänomene, für welches übrigens schon im vorigen Jahresberichte Beobachtungen zusammengestellt wurden, noch ausserdem durch More Madden (a. a. O.), Porta, Monckton (Brit. med. Journ. April 2.) u. A.

Offenbar aber muss zugestanden werden, dass solche Excitationsphänomene zu den seltenen Vorkommnissen gehören, wie dies auch von Monckton und Porta ausdrücklich hervorgehoben wird. So sah Monckton unter 50 Patienten nur einen einzigen Delirien von einiger Erheblichkeit bekommen und Porta hat unter 155 Beobachtungen 6 derartige Fälle registrirt, wo das Chloralhydrat zu 3—6 Grm. Rausch, Delirien, Zittern und selbst krampfhafte Erscheinungen mit oder ohne nachfolgenden Schlaf bedingte. Porta's Fälle haben insofern besondere Bedeutung, als es sich theilweise wenigstens um ganz robuste und von Nervosität freie Personen handelte, so dass nicht etwa diese rauschähnlichen Zufälle nur nervösen und hysterischen Frauenzimmern angehören; auch hat sich Porta bei seinen Versuchen solcher Chloralsorten bedient, welche schon durch ihren Ursprung aus den besten deutschen Fabriken vor dem Verdachte schützen, es habe sich um unreine Präparate gehandelt.

Auf die Frage, ob das Chloralhydrat überhaupt ein reines Narkoticum sei und keine Excitation bedinge, werden wir unten bei Besprechung der physiologischen Verhältnisse noch einmal zurückzukommen haben. Hier mag noch bemerkt werden, dass beim Menschen andere Nebenerscheinungen von Seiten des Nervensystems wie die berührten noch seltner vorkommen. So scheint die von Oppenheimer beobachtete Art von Lähmung der Extremitäten bei erhaltenem Bewusstsein, die sich gleichfalls nach mehrfach wiederholten Gaben oder nach kleinen Dosen einstellen soll, ziemlich vereinzelt dazustehen.

4. Das Chloralhydrat bedingt, abgesehen von Hypnose bei *Geisteskranken*, bisweilen gute sedative Effecte, besonders im Beginne psychischer Störungen (Simpson). Eine Verbindung des Chloralhydrats mit Morphin scheint hier noch bessere Effecte zu haben (Rupstein und viele Andere).

5. Die Anwendung des Chloralhydrats bei *Delirium potatorum* scheint in sehr vielen Fällen von auffallendem Nutzen zu sein (Drasche, Wien. med. Wchschr. 1—5. 21—23.; Adams, Glasgow med. Journ. May und viele andre Beobachter). In manchen Fällen versagt es dagegen den Dienst (Lange), in anderen steigert es so-

gar die Excitation ganz erheblich (Da Costa, Amer. Journ. of med. Science. Apr. p. 359), so dass Anwendung von Morphin nöthig wird. Doch tritt auch in solchen Fällen, wo es zu erhöheter Aufregung kommt, bisweilen Schlaf und nach demselben völlige Genesung ein (Drasche).

6. Als eigentliches *Anästheticum* ist Chloralhydrat *unbrauchbar* (Porta; vgl. auch den Bericht des vorigen Jahres), dagegen kann es nach chirurgischen Operationen als schlafmachendes Mittel in Anwendung gezogen werden (Demarquay)

7. Es ist im Stande, bei *schmerzhaften Affectionen* Linderung zu bewirken, selbst wenn durch das Mittel kein Schlaf herbeigeführt wird; indessen ist diese nicht constant und bei sehr heftigem Schmerze steht die Anwendung des Chloralhydrats offenbar den subcutanen Morphininjectionen nach. Als besonders günstig beeinflusst werden von verschiedenen Seiten (Brady, Brit. med. Journ. Apr. 2., Simpson, Adams u. A.) *Irritabilität der Blase*, *Dysmenorrhoe*, *Uterinschmerzen* bezeichnet; auch bei Gastralgien scheint es trotz seiner reizenden Wirkung bisweilen Gutes zu wirken. Zuber empfiehlt es bei *Verbrennungen*.

8. Chloralhydrat kann bestehenden *Hustenreiz* lindern und deshalb Anwendung bei Keuchhusten und Krampfhusten, finden (Rigdon, Practitioner V. 150., Adams, Simpson u. A.)

9. Die Anwendung bei *Schusterkrampf*, bei *hysterischen Convulsionen* und manchen andren spasmodischen Leiden scheint Erfolg zu versprechen.

10. Es ist schwer, sich ein sicheres Urtheil über den Werth oder Unwerth des Chloralhydrats als Mittel gegen den *Tetanus* zu bilden, weil in verschiedenen mit Genesung endigenden Fällen auch andre Mittel angewandt wurden. Es ist möglich, dass das Mittel lebensverlängernd wirkt, den Zustand des Kranken erleichtert und in sehr vereinzelten Fällen auch die Lebensrettung herbeiführt; jedenfalls aber ist es im Allgemeinen nicht besser als viele andre Narkotica *und kommt dem Physostigmin unzweifelhaft nicht gleich*, wie dies die von Ebn Watson in Glasgow erhaltenen Resultate darthun. Porta, welcher zwei Fälle von Tetanus mit Chloralhydrat behandelte und die Resultate mit den früher mit Curare erhaltenen vergleicht, spricht sich dahin aus, dass Chloralhydrat wie Chloroform und Curare momentan die spastischen Anfälle beseitigt, so lange der Chloralschlaf dauert, dass es aber auf den Krankheitsprocess selbst keinen Einfluss hat. Einen Vorzug besitzt Chloralhydrat vor Curare, weil letztres in zu kleinen Gaben gar keine Wirkung äussert, dagegen, wenn man die Dosis nur um einige Milligramme erhöht, den Tod in Folge von Collapsus und allgemeiner Lähmung des Nervensystems bedingt. Der Tod scheint bei der Chloralbehandlung trotz der Besserung des Allgemeinzustandes schnell und plötzlich zu erfolgen (Porta, Waren Tay, Brit. med. Journ. Apr. 2.). Th. Husemann (Göttinger gelehrte Anzeigen. 50. p. 1967) macht darauf aufmerksam, dass vielleicht von steigenden Dosen des Chlorals mehr zu erwarten sei als von gleichbleibenden

(Porta gab 3, Tay 4 Gm. intern, letzterer auch intercurrent 8 Gm. im Klystier), da in dem einzigen in der medicinischen Literatur vorfindlichen Falle, wo die Heilung dem Chloralhydrat zugeschrieben werden zu müssen scheint, anfangs 4 Gm., später 8, 12 und selbst 14 Gm. angewendet wurden (Fall von Verneuil, Gaz. des Hôpit. 44); doch müsse man beachten, dass in den Fällen von Porta u. Tait die kleinen Gaben bis in die letzten Stunden der Patienten ihre Wirkung nicht versagten.

Ueber den Tetanus toxicus und dessen Behandlung mit Srychnin wird weiter unten die Rede sein.

11. *Chloralhydrat* scheint das Eintreten von *Pollutiones nocturnae* verhüten zu können (Porta).

12. Es dürfte sich die Anwendung desselben in der *Geburtshilfe* empfehlen, weil bei tiefem Chloralschlafe die Wehen kräftig von Statten gehen und auch in der Austreibungsperiode der Schlaf nur unvollkommen unterbrochen wird (Simpson). Bei Krampf des Muttermundes und heftigen Nachwehen ist es von guter Wirkung (More Madden).

13. Die chirurgische Anwendung des Chloralhydrats als reizende Einspritzungsflüssigkeit zur Erzielung adhäsiver Entzündung bei Hydrocele und Ranula, bei Struma cystica, sowie zur Obliteration von Varicen, wie sie von Porta ausgeführt wurde, hat vor andren Injectionsflüssigkeiten, die meist in Anwendung kommen, keine Vorzüge. Hypnotische Effecte treten dabei erst spät oder gar nicht ein, nach 10 Gm. auf einmal in die Schilddrüse injicirt nur 14-stündiger Schlaf. Es ist dies die Folge der äusserst langsamen Resorption, welche noch besonders daraus erhellt, dass das Serum derartiger Cysten nach mehreren Tagen Chloralgeruch zeigt, was bei interner Vergiftung von Thieren mit Chloral z. B. nicht der Fall ist (Porta).

14. Eine Contraindication gegen die Anwendung des Chloralhydrats scheint, abgesehen von Reiz- und Entzündungszuständen des Tractus und namentlich des Magens, auch in dem Vorhandensein gewisser Herzfehler gegeben zu sein. Da Costa bezeichnet also Dilatation und Leiden der Bicuspidalklappe; bei einem damit behafteten Kranken kam es nach 1,2 Grm. zu Schwäche und Unregelmässigkeit des Pulses, nach 2 Grm. ausserdem zu Kälte, Schwindel und starken Collapsus. Auch Clarke und Drasche beobachteten Aehnliches, ein Umstand, der, wenn es sich auch um vorübergehende Affectionen handelte, immerhin zu grosser Vorsicht auffordert.

15. Als mittlere Gabe für hypnotische Wirkung des Chlorals ergiebt sich 2—3 Grm. für den Erwachsenen 0,25—0,3 Grm. für Säuglinge, 0,5—1,5 Gm. bei grösseren Kindern.

16. Von Applicationsweisen ist nur die interne Darreichung und die Application im Clystier empfehlenswerth.

17. Besonders *unzweckmässig* erscheint die von Liebreich empfohlene Subcutaninjection (Da Costa, Porta, Rupstein u. A. mehr). Nach Porta ist letztere nur für Gaben von 1/2—1 Gm.

möglich, welche bei Erwachsenen keine Hypnose bedingen, die grösserer Dosen bedingt constant örtliche Entzündung in den verschiedensten Graden, selbst Gangrän und langwierige Geschwüre. Dass nicht bloss unreine Präparate bei hypodermatischer Application zu Abscedirung führen, ist ein Factum.

18. Auch die von Drasche befürwortete epidermatische Anwendung ist zu verwerfen, da dadurch locale Anästhesie nicht erzeugt wird. Bei Individuen mit derber Haut bringt Chloralhydrat in Lösung, Salbe u. s. w. nur etwas Brennen, bei solchen mit zarterer Haut dagegen schmerzhaftes Erythem hervor und mehrmals beobachtete Porta, dass beim Klystieren vorbeigeflossene Tropfen von Chloralhydratlösung, die unbeachtet geblieben waren, Blasen mit rothem Hofe erzeugten. Chloralhydrat im festen Zustande wirkt nach Porta als Epispasticum; niemals hat die epidermatische Application Allgemeinwirkung oder locale Anästhesie zur Folge.

19. Von Inhalation des Chloralhydrats kann überall nicht die Rede sein. Nach Porta bedingt Inhalation von Chloralhydrat oder Chloralhydratlösung in Dampfform bei Thieren in wenigen Minuten Schlaf neben Rasselgeräuschen, Husten u. s. w., die auf eine post mortem durch das Vorkommen von Croupmembranen in den Bronchien und Hyperämie an der Lungenoberfläche nachgewiesene Irritation der Luftwege hinweisen; bei Menschen entsteht nach 40—50 Secunden derartig intensiver Hustenreiz, dass vom Versuche abgestanden werden muss, ehe entfernte Wirkung erfolgt; daneben kommt es zu Niesen und Thränenfluss.

20. Eine Gewöhnung an das Chloralhydrat bei längerem Gebrauche (nach Oppenheimer schon in 2—3 Tagen) scheint stattzufinden (More Madden, Porta).

Studien über die physiologische Wirkung des Chloralhydrats an Thieren. Wir haben hier besonders zwei Arbeiten namhaft zu machen, welche in erheblicher Weise zu unserm Wissen über die Wirkungsweise des Chloralhydrats beitragen. Es sind dies eine Studie von Olof Hammarsten, die sich in den Upsala Läkareförenings Förhandlingar Bd. V. H. 5. p. 424 findet und theils die Erscheinungen der Chloralwirkung bei Thieren, theils die Frage, wie dasselbe im Organismus wirke, unständlich berücksichtigt, und eine im Berliner physiologischen Laboratorium ausgeführte Arbeit von Alexander Rajewsky, deren Resultate im Centralbl. f. d. med. Wissensch. 14 u. 15 publicirt sind. Als schlafmachendes Mittel fand Hammarsten das Chloralhydrat bei seinen Thierversuchen stets zuverlässig, doch trat die Hypnose verschieden rasch ein, war von ungleicher Dauer und führte in einzelnen Fällen bei gleicher Dosis zum Tode, in anderen nicht. Als Grund für diese Differenzen ermittelte Hammarsten theils die Beschaffenheit des Chlorals, theils verschiedenes Verhalten der Versuchsthiere (Kaninchen, Katzen, Hunde). Von den vier verschiedenen Chloralsorten, die er benutzte, theilweise von Hasche und Woge in Hamburg bezogen, theilweise von Åman in Stockholm herrührend, reagirte

die wässrige Lösung niemals vollkommen neutral; sonst entsprachen drei den Anforderungen Liebreich's an gutes Chloralhydrat, während die vierte sich mit Silbersalpeter trübte. Die drei ersten wirkten qualitativ gleich, die vierte etwas verschieden. Ganz allein erklären sich indessen die Differenzen nicht aus der Beschaffenheit des Präparates, denn dieselbe Chloralsorte erwies sich selbst bei anscheinend gleichen Thieren derselben Species verschieden. So wurde z. B. ein Kaninchen durch $1^1/_2$ Gm. in 12 Min. in tiefen Schlaf versenkt, in 25 Min. anästhetisch und starb in 4 Stunden, ein andres gleich grosses verfiel durch die nämliche Menge derselben Chloralsorte erst nach 1 Stunde in Schlaf von sehr kurzer Dauer und schlief nach $2^1/_2$ Gm. desselben Chlorals nur 5 Stunden, ohne während dieser Zeit vollkommen anästhetisch zu werden. Ausfliessen aus der Einstichsöffnung fand in diesem Versuche nicht statt. Dass verschiedene Thierspecies in ungleichem Grade empfindlich gegen das Mittel sind, wurde gleichfalls von Hammarsten constatirt; Hunde sind sehr unempfindlich, Katzen äusserst empfindlich, Kaninchen stehen in der Mitte. Bei grossen Hunden waren oft 10 Gm. nothwendig, um Anästhesie zu erhalten und ein 3 Wochen alter Hund schlief von 2 Gm. nach $^1/_2$ Stunde ein und schlief $3^1/_2$ Stunde, ohne anästhetisch zu werden. Von 2 Katzen, welche 3 Gm. erhielten, schlief die eine nach 20 Min. ein, wurde in 35 Min vollkommen anästhetisch und bekam starke Dyspnoe; die andre schlief nach 10 Min. wurde nach 20 Min. völlig anästhetisch und verfiel ebenfalls in starke Athemnoth. Bei ausgewachsenen Kaninchen sah Hammarsten ausnahmsweise durch 1 Gm. Tod in 35 Minuten eintreten, während in einem andren Falle $2^1/_2$ Gm. in $1^1/_2$ Stunden verabreicht erst nach 45 Min. Schlaf, und nur von 20 Minuten Dauer, bedingte.

Die von ihm constatirte Verschiedenheit der Resistenz von Angehörigen derselben Thierspecies bei sonst gleichen Verhältnissen hält Hammarsten für wichtig, indem sich daran die Hypothese knüpft, dass etwas Aehnliches, namentlich starke Empfänglichkeit, auch beim Menschen statthaben könne, eine Hypothese, welche sich als richtig bereits durch die im vorig. Ber. p. 424 erwähnte Intoxication durch 4 Gm. Chloralhydrat erwiesen hat. Im Allgemeinen waren die von Hammarsten geprüften Chloralsorten nicht sehr kräftig wirkend, das schwedische Chloral etwas energischer als das deutsche, doch erhielt er später eine deutsche Sorte, die dem Chloral von Åman ganz in der Wirkung gleich kam.

Mit Recht hebt Hammarsten hervor, dass es bei Versuchen an Thieren sich nicht gleich bleibe, ob das toxische Agens auf einmal in einer grossen Dosis oder in Intervallen auf mehrere Male beigebracht werde, in welchem lerzteren Falle eine geringere Quantität ins Blut gelange und ausserdem rascher eliminirt werde. Auf diese Verhältnisse ist es zu beziehen, dass die Injection in das Blut und die Application in den Mastdarm stärker wirkt als die subcutane Injection von Chloralhydrat.

In Bezug auf die Frage, ob das Chloralhydrat *Anästhesie mit oder ohne Vorausgehen von Excitation* und *Hyperästhesie* bedinge, welche von den früheren Autoren verschieden beantwortet wurde, erhielt Hammarsten wechselnde Resultate, indem sich bald eine gesteigerte Excitation vor dem Eintritte der Anästhesie zeigte, bald nicht. Von einer hyperästhesirenden Action des Chloralhydrats im Allgemeinen konnte sich Hammarsten nicht überzeugen, vielmehr glaubt er das Eintreten von Hyperästhesie besonders auf individuelle Verhältnisse der Versuchsthiere beziehen zu müssen, so dass ängstliche und gegen Schmerz empfindliche Thiere auf den operativen Eingriff der Subcutaninjection mit Excitationsphänomenen (Unruhe, Pulsbeschleunigung) antworten, bis sie einschlafen, und auch bei neuer Irritation zeigen. Diese Unruhe kann durch locale Schmerzen unterhalten werden, weshalb sie bei demselben Thiere nicht auftritt, wenn statt der hypodermatischen Application eine schmerzlosere, nämlich in das Rectum, gewählt wird. Es erklärt sich durch diese Verhältnisse der Individualität auch das bereits von Dieulafoy und Krishaber betonte häufigere Vorkommen von Hyperästhesie bei kleinen subcutan injicirten Dosen, wo vor Eintritt der Hypnose eine längere Zeit verfliesst, und es spricht sehr für Hammarsten's Anschauung, das seine Differenz der Wirkung kleiner und grosser Dosen nicht bei Einführung des Chloralhydrats in den Mastdarm stattfindet, wo der Schlaf rascher eintritt und wo die Schmerzhaftigkeit eine geringere ist. Eine eigenthümliche Hyperästhesie findet sich allerdings in der Empfindlichkeit der Tatzen gegen Druck, so dass, wenn das Thier unempfindlich gegen Stechen, Schneiden oder Brennen ist, Drücken der Hintertatzen Zuckungen hervorruft. Bei Anwendung eines stark sauren und mit Silbersalpeter sich trübenden Chloralhydrats beobachtete Hammersten dies eigenthümliche Phänomen nicht beim Einschlafen des Thieres, sondern im Zeitpunkte der tiefsten Anästhesie. Bei den übrigen Chloralsorten kam es nicht vor, so dass die obige Angabe von qualitativen Wirkungsdifferenzen diverser Chloralsorten als erwiesen anzusehen ist. Ebendasselbe Präparat bedingte Brand der Einstichsstellen, während die übrigen Präparate nur 1 mal Abscedirung, in der Regel aber keine Entzündung am Orte der Application veranlassten.

Die *Pulsfrequenz* fand Hammersten mit Liebreich stets vermindert, und zwar oft, besonders nach grösseren Dosen, sehr bedeutend, so von 150 oder 110 Schlägen auf 60—50 im Verlaufe von 1—1½ Stunden. — Injection der Conjunctiva lässt sich namentlich bei Kaninchenalbinos oft deutlich constatiren; Injection und Temperaturerhöhung der Ohrmuschel, die Demarquay zuerst beobachtete, ist nach Hammarsten kein constantes Phänomen; oft folgt darauf Kälterwerden des Ohres. Das Phänomen kommt übrigens auch bei Chloroformnarkose vor. Wie die Pulsfrequenz fand Hammarsten auch die Respirationsfrequenz stets herabgesetzt, und zwar von allen Chloralsorten und am ausgesprochensten nach grossen Gaben; wenn derselben eine Vermehrung

der Athemzüge vorausgeht, so ist dieselbe durch Unruhe des Thieres und individuelle Verhältnisse bedingt. Das Sinken der Athemfrequenz nimmt auch nach Eintritt des Schlafes bis zum Tode zu, die Athemzüge werden schwächer und zuletzt unmerklich, und der Tod erfolgt nicht, wie Liebreich angibt, stets unter violenter Dyspnoe, die sich zwar mitunter im Verlaufe der Vergiftung, aber nicht grade vor dem Tode findet. Die Angabe von Richardson u. A., dass die Temperatur durch Chloralhydrat sinkt, wird von Hammarsten bestätigt, und zwar auf Grund von Versuchen, welche die gewöhnlichen Fehlerquellen ausschliessen. In einem Falle, wo 1 Grm. ein Kaninchen in vier Stunden tödtete, fand bis zum Tode Temperaturabnahme um 6° statt; auch zeigte sich eine Temperaturabnahme (um 3½ Grad) bei einem Hunde, der in einen Rock eingehüllt am warmen Ofen lag, trotzdem sich bei diesem keine complete Anästhesie zeigte. Der letztere Fall spricht dafür, dass der Hauptgrund der Temperaturerniedrigung in verminderter Wärmeproduction besteht, was auch die Analogie bei Chloroformwirkung plausibel macht.

Die *Pupille* fand Hammarsten während der Narkose deutlich und sehr oft stark contrahirt, bei tödtlichen Gaben gegen das Ende der Vergiftung oft dilatirt. Bei kleinen Gaben trat nur Contraction ein, doch machte sich in den meisten Fällen überhaupt keine Action auf die Iris bemerklich.

Der *Tractus* war meist nicht alterirt; in 2 Fällen kam es bei Hunden nach subcutaner Anwendung grösserer Dosen zu Erbrechen, einige Mal bei Kaninchen zu copiösen flüssigen Dejectionen. Ausnahmsweise wurde auch *Vermehrung der Harnausscheidung* constatirt.

In dem zweiten Theile der Arbeit gelangt Hammarsten zu dem nach seinen Versuchen wohl kaum zu bezweifelnden Resultat, *dass die Theorie von* Liebreich, *das Chloral wirke anästhesirend durch Chloroformbildung im Blute, auf einem Irrthum beruht.* Nachdem er nachgewiesen, dass die bisherigen Einwendungen von Demarquay, Labbé und Goujon (vgl. unsern vorjährigen Bericht) diese Theorie nicht entkräften, kommt er zu dem Resultate, dass andrerseits derselbe eben so wenig erwiesen sei, weil die Veränderung von Chloral in alkalischen Flüssigkeiten nicht beweise, dass auch das zu anderen physiologischen Zwecken dienende Alkali des Blutes sofort seine Einwirkung auf das Chloral geltend machen müsse, und weil die Gleichheit der Wirkung auch sich dadurch erkläre, dass eben beiden Körpern dieselben Actionen zukämen, wie ja Aether, Methylenbichlorid u. a. anästhesirend wirkten, ohne dass sie Chloroform im Blute bildeten. Hammarsten hat dann selbst in der Weise experimentirt, dass er zunächst die Exspirationsluft von Kaninchen und Hunden, welche Chloralhydrat erhielten und danach hypnotisch und anästhetisch geworden, durch ein glühendes Rohr leitete, welches er in eine Silbersalpeterlösung tauchte oder das in seinem Ende Jodkaliumkleisterpapier enthielt. Würde dieselbe Chloroform oder Chloral enthalten haben,

so müsste die Silberlösung davon getrübt werden oder Blaufärbung des Jodkaliumkleisterpapiers eintreten, und es war dann noch festzustellen, welche der betreffenden Verbindungen in der Exspirationsluft vorhanden war. Es ergab sich bei diesen Versuchen constant ein negatives Resultat; trotzdem in manchen Fällen die Luft 5 Stunden lang durch das Rohr strich, während die Thiere im Schlafe waren. Wurde dagegen ein Chloroformclystier entweder für sich oder selbst den im Chloralschlafe befindlichen Thieren gesetzt, so trat die betreffende Reaction nach 5—6 Minuten auf das Deutlichste ein. Ebenso erhielt er Resultate bei der Untersuchung des Blutes, welche für das Vorhandensein des Chloralhydrats und die Abwesenheit des Chloroforms im Blute während der Chloralnarkose sprechen. Es kann auf das Detail dieser Versuche Hammarsten's jedoch erst beim Nachweise näher eingegangen werden und bemerken wir hier nur noch, dass Hammarsten die Frage, ob die Bildung von Chloroform im Blute möglich sei, nicht für erledigt erachtet. Es ist nämlich Hammarsten drei mal bei seinen Untersuchungen vorgekommen, dass die Exspirationsluft bei seiner Untersuchungsweise kein negatives, sondern ein dubiöses Resultat gab. Zwei der Versuchsthiere waren Katzen, die äusserst stark dyspnoisch waren und zu deren Lebenserhaltung die künstliche Respiration nöthig wurde. Bei einem Hunde wurde anfangs negatives Resultat erhalten, dann trat eine sehr heftige Blutung ein und kurz darauf zeigte sich Trübung der Silberlösung, die deutlicher wurde, aber im Verlauf von einer Stunde nicht mehr zunahm, dagegen erheblich zunahm, als ein Chloroformclystier applicirt wurde. Diese Fälle lassen eine verschiedene Deutung zu. Nimmt man mit Liebreich an, dass das Chloralhydrat vollständig im Organismus verbrannt wird, und zwar nach Voraufgehen eines kurzen Stadiums der Chloroformbildung, so könnte man bezüglich der Katzen annehmen, dass in Folge der schwachen Sauerstoffzufuhr, welche die Beeinträchtigung der Respiration bedingte, die vollständige Verbrennung nicht so rasch vor sich ging und das Stadium der Chloroformbildung längere Zeit anhielt, so dass also die ausgeschiedene Chlorverbindung wirklich Chloroform gewesen wäre. Es wäre aber auch denkbar, dass in gewöhnlichen Fällen das Chloral vollständig verbrennt, aber bei Störungen der Respiration zum grossen Theile unzersetzt bleibt und dann mit der Respiration fortgeht. So liesse sich auch in dem letzten Versuche die Wirkung des Aderlasses erklären, in Folge dessen eine grössere Menge von Chloral auf einmal in das Blut geräth und dann in der Exspirationsluft erscheint. Es liegt nahe, zu vermuthen, dass diese Frage durch directe Injection des Chlorals in die Vene entschieden werden könnte, und Hammarsten hat in dieser Richtung zwei Mal an Kaninchen experimentirt, aber diese Versuche beweisen zwar auch, dass eine Wirkung des Chlorals durch gebildetes Chloroform nicht angenommen werden darf, weil solches weder im Blute noch in der Exspirationsluft nachweisbar war, trotzdem sich die Anästhesie in äusserst kurzer Zeit einstellte, lassen aber die

betreffenden Fragen ungelöst, weil die Exspirationsluft in beiden Fällen keine mittelst des Hammarsten'schen Apparates nachweisbare Chlorverbindung zeigte.

Es geben die Versuche Hammarsten's eine grosse Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Chloral als solches im Organismus wirkt, obschon sich dies bis zur Evidenz nicht erweisen lässt, da ja ein anderes Zersetzungsproduct desselben in Frage sein könnte. Dagegen spricht freilich die fast augenblickliche Wirkung des Chlorals bei Einspritzung in das Blut. Dass das Chloralhydrat den Organismus nach vorgängiger Zersetzung verlässt und nicht als solches im Urin erscheint, wie dies Hammersten in sämmtlichen Untersuchungen bestätigte, ist kein Gegenbeweis gegen die Wirkung als solches.

Die Versuche von Rajewsky führten zu den folgenden Schlusssätzen:

1. Frösche erleiden durch Chloralhydrat zuerst Störungen in der Coordination der Bewegungen; anfangs noch Anstrengungen der Locomotion machend, verharren sie später in jeder ihnen gegebenen Lage; die Reflexerregbarkeit sinkt allmählig bis zum vollständigen Erlöschen, zuletzt erfolgt vollständige Lähmung der Extremitäten, Pupillenverengung und Respirationsverlangsamung, endlich Cessiren des Athmens. In diesem Zustande scheinbaren Todes verweilen die Frösche bisweilen bis zu 30 Stunden, dann kehrt allmählich der normale Zustand zurück — zuerst erscheint die Respiration, dann die Reflexerregbarkeit wieder und endlich kehren die willkürlichen Bewegungen zurück.

2. Kaninchen verfallen unter dem Finflusse des Chloralhydrats in einen mehr oder minder anhaltenden Schlaf. Zu dieser Zeit reagirt das Thier auf Glühhitze relativ schwach, dagegen stark auf tactile Reize (Kneipen mit einer Pincette); sehr oft trifft es sich, dass das Thier bei tactiler Reizung jämmerlich schreit. Die Respiration ist verlangsamt, beschleunigt sich jedoch unter dem Einflusse von Hautreizen. Bei grösseren Dosen reagirt das Thier auch auf Kneipen nicht, und der Tod erfolgt. Durch den Mund eingeführt wirkt das Mittel häufig stärker als bei subcutaner Injection.

3. Bei Hunden dauert das Stadium der Erregung ziemlich lange; in einem Falle stellte sich bei einem Hunde, welchem Chloralhydrat subcutan eingeführt wurde, Erbrechen ein. Das Erbrochene wurde von einem anderen, ganz gesunden Hunde gefressen und es folgte bei demselben heftige Erregung, dann wurde das Thier paretisch und verschied nach ungefähr 30 Stunden.

4. Frösche, nach der Türk-Setschenow'schen Methode untersucht, zeigen bei sehr kleinen Dosen erst Erhöhung, dann Herabsetzung der Reflexerregbarkeit, gleichgültig, ob die Setschenow'schen Centra erhalten oder abgetragen sind. Bei grösseren Dosen erfolgt sofort Herabsetzung. Abtragung der Setschenow'schen Centra nach der Einwirkung des Chloralhydrats hat stets Steigerung der Reflexerregbarkeit zur Folge.

5. Bei der Reizung des Rückenmarks mit Inductionsströmen tritt, je nach der eingeführten Dosis, entweder eine Steigerung der Erregbarkeit mit nachfolgendem Sinken oder aber (bei grösseren Dosen) eine Herabsetzung ein.

6. Auf die motorischen Nerven scheint das Mittel gar nicht zu wirken.

7. Lösungen von Chloralhydrat wirken stark deprimirend auf die Herzen der Frösche, sowohl bei unmittelbarer Einwirkung auf's Herz, als auch bei subcutaner Injection.

8. Vorherige Vagusdurchschneidung hindert bei Fröschen und Kaninchen die Herzverlangsamung nicht.

9. Chloralhydrat alterirt die Erregbarkeit der Vagi bei Kaninchen nicht.

10. Die peripherischen Vagusendungen afficirt Chloralhydrat nicht; vorherige Application von Nicotin, Atropin und Curare hemmt die Herzverlangsamung nicht.

11. Sind die Herzschläge bis zu einem gewissen Minimum gesunken, so tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem der Herzschlag in der Weise erfolgt, dass stets auf eine längere Pause von mehreren Secunden mehrere regelmässige, rhythmische Herzcontractionen hintereinander erfolgen — dann das Herz wieder pausirt — dann wieder mehrere Pulsationen etc. Während nun die Länge dieser Pausen an Ausdehnung zunimmt, vermindert sich stetig die Anzahl der den Pausen folgenden Pulsationen — bis nach jeder Pause nur noch eine regelmässige rhythmische Contraction erfolgt — und schliesslich auch diese ausbleibt, die Pause somit continuirlich wird und der Herzschlag dauernd sistirt. Gleichwohl gelingt es auch jetzt noch, durch mechanische Reizung des Herzens einen, aber n u r e i n e n regelmässigen und rhythmischen Herzschlag auszulösen, worauf das enorm dilatirte und blutüberfüllte Herz wieder dauernd in Diastole verharrt.

12. Bei vollkommen durch Kochsalzlösung blutleer gemachten Thieren wirkt Chloral auf Herz und Nervensystem in gleicher Weise.

13. Kleine Dosen setzen den Blutdruck vorübergehend herab durch Lähmung des vasomotorischen Centrums; gleichzeitig steigt die Pulsfrequenz, vielleicht in Folge des gesunkenen Blutdrucks. Bei grösseren Dosen folgt einer anfänglichen Beschleunigung eine dauernde Abnahme der Pulsfrequenz, und der Druck bleibt dauernd vermindert in Folge einer Schwächung der Herzthätigkeit.

15. Das Chloralhydrat verlangsamt die Respiration bei Fröschen bis zum vollständigen Erlöschen derselben.

16. Bei Kaninchen tritt auch Verlangsamung der Respiration ein, welche bis zum Tode allmählich sinkt. Die Athmung sistirt früher als die Herzcontractionen. Bleibt das Thier am Leben, so beschleunigt sich die Respiration nach einiger Zeit wieder und kehrt allmählich zur Norm zurück.

17. Nach Durchschneidung der Vagi bei Kaninchen tritt auch Verlangsamung der Respiration ein. Das Mittel wirkt also, wenn nicht ausschliesslich, so doch jedenfalls auf das respiratorische Centrum.

Vergiftung mit Chloralhydrat. — Der erste Todesfall durch Chloralhydrat wird im Pharm. Journ. and Transact. July 2. p. 3. von J. F. Brown mitgetheilt. Eine 59jährige verheirathete Dame, die an Schlaflosigkeit und geistiger Aufregung litt, gelangte in Abwesenheit ihres Mannes in den Besitz eines Unzenglases Chloralhydrat, das derselbe zur Beruhigung der Zufälle seiner Frau gekauft hatte, und da es ihr schwierig wurde, die Massen aus der Flasche zu entfernen, löste sie dieselben durch successives Hinzugiessen von Wasser, spülte um und verschluckte beinahe den ganzen Inhalt. Die Dame fühlte sich augenblicklich sehr krank und ungeachtet sofortiger ärztlicher Hülfe, die in Darreichung eines Emeticums so wie in heissen Umschlägen auf die Brust und einer Venäsection bestand, starb die Dame innerhalb einer Stunde. Die übrigen Fälle von Chloralvergiftung beim Menschen sind zwar günstig verlaufen, legen aber Zeugniss dafür ab, dass der Arzt durch Anwendung zu hoher Dosen die Patienten in sehr prekäre Zustände versetzen kann. Rupstein (Lit. Vzchn. N. 56) theilt in seiner Dissertation Ausführlicheres über einen im E. A. Hospital zu Göttingen beobachteten Fall, dessen wir in unserem vorjährigen Berichte bereits gedachten, mit. Eine 40jährige, an Gesichtsschmerz leidende Person, welche ihres Leidens wegen eine Morphininjection (zu 0,01 Gm.) erhalten, danach aber 3 mal erbrochen hatte und in einen intensiv soporösen Zustand verfallen war, so dass das Mittel nicht weiter anwendbar erschien, bekam 4 Gm. Chloralhydrat in Lösung, wonach sich zunächst ein anscheinend ruhiger Schlaf, aber nach 4 Stunden Unruhe, Wimmern und ein Zustand von Collapsus bei nicht fühlbarem Radialpuls, irregulärem Herzschlage von 60 Schlägen und Kälte der Nase und der Extremitäten einstellte; durch Caffee und Campher, der in ätherischer Lösung subcutan injicirt wurde, gelang es, den Collaps zu beseitigen, doch kehrte er nach 1 Stunde wieder und machte die Anwendung der Excitantien von Neuem nöthig. Die Kranke, welche beiläufig bebemerkt auch später nach einer Chloroforminhalation einen auffallend kleinen und seltenen Puls bekam, wusste am folgenden Morgen sich des in der Nacht Vorgefallenen absolut nicht mehr zu erinnern. Dies letztere ist auch der Fall in einer Intoxication, welche Dabbs (Med. Times and Gaz. Oct. 8) mitgetheilt hat, in welcher übrigens ein rein expectatives Verfahren, nachdem Brechmittel den Zustand nicht wesentlich gebessert hatten, zum Ziele führte. Hier handelte es sich um eine an Asthma leidende Schwangere, die innerhalb 4½ Stunde 70 Gran Chloral in Lösung nahm, zuerst 30 Gran, worauf Schlaf erfolgte, dann nach 4 Stunden 20 Gran und ½ Stunde darauf wiederum 20 Gran, wovon aber die Hälfte wieder erbrochen wurde; 1½ Stunde nach der letzten Gabe wurde die Kranke ebenfalls unruhig und klagte über Krämpfe in den Beinen, Erstickungs- und Schwindelgefühl, Unfähigkeit coordinirte Bewegungen mit den unteren Extremitäten auszuführen, verordnete auch, dass der Arzt gerufen werde. Aller dieser Umstände wusste sie sich am anderen Morgen, mit Ausnahme der

Crampi, nicht zu erinnern und bald hernach verfiel sie wieder in Schlaf, der erst nach 16 Stunden wieder völlig schwand. In diesem Falle war der Puls beschleunigt, anfangs 112, später 96. Interessant ist eine von McKay (New York med. Record. Aug. 15) berichtete Vergiftung, weil sie einen an Alkohol und später an Opiumgenuss gewöhnten Mann betrifft, der eine Unze Opiumtinctur vertragen konnte, ohne danach einzuschlafen. Chloral brachte anfangs zu 15—20 Gran, später zu 1 Drachme demselben Schlaf. Als er aber einmal in 4 Stunden 5 Drachmen genommen hatte, wurde die Respiration langsam, erschwert und stertorös, der Puls klein und schnell, die Pupillen enorm verengt, auch hier kam es zu kurzdauernden Krämpfen der Extremitäten, und trotzdem dass das Bewusstsein einigermassen nach spontan eingetretenem Erbrechen zurückkehrte, blieb doch 14 Stunden lang Neigung zum Schlafe bestehen. McKay wendete verdünnten Brandy innerlich an, wodurch der Puls sich hob und die Pupillenverengung abnahm, auch das anfangs sehr beschwerliche Schlingen sich besserte.

Ludlow und Eshelman (Philad. med. Times. Oct. 15. p. 23) beobachteten im Philadelphia Hospital eine Vergiftung durch 460 Grains Chloralhydrat, bei welcher der tödtliche Ausgang nur durch eine sehr energische Behandlung abgewendet zu sein scheint. Eine Wärterin wurde Morgens 5½ Uhr in so tiefem Schlafe gefunden, dass es Mühe kostete, sie auch nur theilweise zu erwekken. 30 Gr. Ipecacuanha wurden ohne Erfolg gegeben, ein Brechmittel aus Senf konnte nicht beigebracht werden. Um 6 Uhr war die Zahl der Respirationen 35 in der Minute, das Athmen schwer und stertorös, der Puls schnell und frequent (140), das Gesicht etwas gedunsen, die Extremitäten kühl und livid, die rechte Pupille reagirte auf Lichtreiz nicht. Da man eine Flasche, welche Chloralhydrat enthielt, in der Nähe der Patientin geleert fand, applicirte man Senfteige an die Waden und begann dann das Verfahren der Flagellation, welches erst nach 1 Stunde Spuren der Wiederkehr des Bewusstseins wiederherstellte, insofern sie die Hand zum Gesichte führte, das Eshelman im Momente bearbeitete. Da die Patientin aber, sobald die Flagellation unterbrochen wurde, wieder in den tiefsten Schlaf verfiel, wurde Faradisation des Rükkenmarkes, des Phrenicus und der Brust in Anwendung gezogen; beim Beginne dieser Behandlungsweise stöhnte sie und nach ½-stündiger Fortsetzung öffnete sie die Augen und fing an zu sprechen; aber als man zu faradisiren aufhörte, versank sie wieder in tiefen Schlaf. Man wechselte nun mit dem ambulatory treatment und der Faradisation ab und erreichte dadurch, dass die Patientin um 11 Uhr wieder allein gehen und sich verständigen konnte. Sie erhielt dann eine kleine Quantität Whisky und Beaf-tea mit Capsicum, dann brachte man sie zu Bett, wo sie anfangs 7 Stunden hinter einander schlief, dann nachdem man sie geweckt und gefüttert, noch eine ganze Nacht, worauf sie mit Kopfweh, aber sonst gesund erwachte. Gastrische Symptome fehlten ganz. Die Patientin hatte, nachdem sie eine Nachtwache gethan, nach einem Mittel

gegen Kopfweh gesucht und dabei die Chloralhydratflasche (Lösung in Zimmetwasser) erwischt und fast geleert, so dass sie nach genauer Messung mindestens 460 Gr. nahm. Von der Flagellation wusste sie Nichts. Der während des Verlaufes der Vergiftung genau beobachtete Puls war in der schlimmsten Periode kaum zu fühlen, wurde gegen die Zeit der Wiederkehr des Bewusstseins kräftiger und von normaler Frequenz (100 Schläge). Offenbar ist dies Verfahren der Behandlung der Opiumvergiftung mit Glück entlehnt.

Dass übrigens in einzelnen Fällen sehr grosse Dosen tolerirt werden, ohne eigentliche Vergiftungsymptome von grösserer Bedeutung hervorzurufen, beweist eine Mittheilung, die im Pharm. Journ. Aug. 20. p. 148 gemacht wird. Der Schreiber, welcher an Schlaflosigkeit leidet, welche am leichtesten durch grössere Mengen von Spirituosen beseitigt wird, die ihm indessen nicht behagen, während Opium und Morphin Nausea, Anorexie und Schwäche herbeiführen, Indischer Hanf Delirien bedingt und Bromkalium unwirksam ist, griff zum Chloralhydrat und hatte das Vergnügen, anfangs durch 20 Gr. guten und erquickenden Schfaf zu bekommen. Doch musste er allmählig bis zu 1 Drachme steigen und endlich versagte auch diese den Dienst. In einer Nacht, wo 1 Drachme Chloralhydrat keine Ruhe verschafft hatte, stand er auf und nahm zu wiederholten Malen von dem in seinem Besitze befindlichen Chloralsyrup ungemessene Mengen, die, im Ganzen in einem dreistündigen Zeitraum genommen, 7 Drachmen betrugen. Es folgte darauf 8-stündiger Schlaf, woraus erwacht der Patient sich bis auf den Umstand wohl fühlte, 'dass er die Muskeln des Unterschenkels nicht in seiner Gewalt hatte und nicht ohne Unterstützung stehen und gehen konnte; auch das Gefühl war in den Extremitäten etwas vermindert. Diese Erscheinungen schienen nach einem guten Frühstücke verschwunden zu sein.

Ganz andere Erscheinungen bietet ein Fall von J. F. Chesney (New York med. Gaz. Novbr. 26) dar, wo eine Kreissende 100 Gran Chloralhydrat bekam und nachdem sie während der Geburt weder anästhetisch geworden noch in Schlaf verfallen war, dann plötzlich in rauschähnliche Excitation von grosser Intensität gerieth; auch später trat kein Schlaf ein, dagegen enorme Erweiterung der Pupillen und völlige Blindheit bei bestehenden Congestionen zum Gehirn, die in 1—2 Stunden verschwanden.

Chronische Chloralvergiftung. — Dass *Exanthema* einerseits, *Entzündung der Augenbindehaut* anderseits nach dem längere Zeit fortgesetzten Gebrauche von Chloralhydrat auftreten können, wird von verschiedenen Seiten, besonders aus England behauptet. Nach Balfour (Edinb. med. Journ. p. 1138) soll die nach Chloralhydrat entstehende Conjunctivitis nicht durch Adstringentien beseitigt werden und am besten durch Baden der Augen mit Thee, Aufenthalt in frischer Luft und das Tragen blauer Brillen beseitigt werden. Die betreffenden Exanthema sind theils papulös (David Gordon, ebendas.), theils zur Purpura gehörig (Crichton Brown).

Behandlung der Chloralvergiftung. — Wir erwähnten bereits im vorjährigen Berichte, dass Liebreich im Chloralhydrat und Strychnin Antagonisten gefunden und letzteres bei etwaigen Intoxicationen mit Chloralhydrat in Anwendung zu bringen angerathen hat. Hiervon wird man nach neueren Versuchen von A. F. Arnould (Presse méd. Belge No. 9. p. 69) und Alex. Rajewsky (Centralbl. f. med. Wissensch. 17. p. 261) indessen wohl abstrahiren müssen. Arnould fand, dass allerdings Chloral den Tod eines mit ziemlich grossen Dosen (2 Cgrm.) Strychnin vergifteten Kaninchens erheblich zu verzögern (auf $9^1/_2$ Stunden) und in anderen Fällen den Eintritt der Strychninkrämpfe mehrere Stunden hinauszuschieben vermag, dass aber ein Einfluss des Strychnins auf den Chloralschlaf überhaupt nicht existirt. Rajewsky gibt als Endergebniss seiner im physiologischen Laboratorium zu Berlin ausgeführten Versuche folgende Sätze:

1. Strychninkrämpfe können durch selbst kleine Dosen Chloralhydrat verhindert oder die schon ausgebrochenen aufgehoben werden. Selbst bei Strychnindosen, welche die tödtlichen bedeutend übertreffen, kann durch Chloralhydrat das Leben erhalten werden, besonders wenn man im Anfange, bis das Chloralhydrat resorbirt ist, künstliche Athmung unterhält.

2. Nach Einführung tödtlicher Dosen von Chloralhydrat gelingt es nicht, durch Strychnin das Leben zu erhalten, obgleich die gesunkene Reflexerregbarkeit sich wieder hebt. Der Tod erfolgt unter fortwährendem Sinken der Respirationsfrequenz; zuweilen treten klonische Krämpfe, bei Einführung sehr grosser Strychnindosen auch Tetanus ein.

3. Nach Einführung von Strychnin und grosser Dosen von Chloralhydrat dauert trotz der gesunkenen Reflexerregbarkeit übermässige Empfindlichkeit gegen tactile Reize fort. Es ist daher zweckmässiger, das Chloralhydrat als Antidot gegen Strychnin nur in mässigen Dosen zu geben.

Nachweis des Chloralhydrats im Organismus. — Nach den Versuchen von J. Personne (Journ. de Ch. et de Pharm., Janv. 1870) soll kein Zweifel mehr darüber bleiben, dass das Chloralhydrat im thierischen Organismus in Chloroform und Ameisensäure zerfällt ($C^4HCl^3O^2, 2HO = C^2HCl^3 + C^2H^2O^4$), zwar nicht schon im Magen, aber doch im Blut, und dass diese Zersetzung durch den Alkaligehalt des letzteren bedingt wird. Obgleich in dem Blute von Hunden, denen Chloralhydrat gereicht worden war, die Anwesenheit von Chloroform niemals durch den Geruch zu erkennen war, so gelang es doch leicht, dasselbe mit Hülfe der bekannten Methode zu constatiren, bei welcher man das Chloroform durch Erwärmen der zu prüfenden Flüssigkeit auf 40°, zweckmässig unter Beihülfe eines Luftstroms, verflüchtigt und die Dämpfe, nachdem man sie durch ein glühendes Glas- oder Porcellanrohr geführt und dadurch in Salzsäure und Chlorkohlenstoff zerlegt hat, in Silberlösung leitet. Im Harn konnte nach Darreichung von Chloralhydrat niemals die Gegenwart von Chloroform dargethan

werden, jedoch reducirte derselbe alkalische Kupferlösung nach einigem Kochen damit. Ohne Zweifel wird das Chloroform unter der fortdauernden Einwirkung der alkalischen Flüssigkeiten im Körper sehr bald weiter unter Bildung von Chlornatrium und ameisensaurem Natron zerlegt, welches letztere dann theilweise im Urin ausgeschieden werden und dessen reducirende Wirkung bedingen dürfte.

Dass die erwähnte Methode wirklich zu Resultaten führen kann, bestätigen Versuche, welche Pellogio auf Veranlassung von Porta (Lit.-Vzchn. No. 56) anstellte, wozu das Blut von 15 mit Chloralhydrat getödteten Thieren (Tauben, Hühnern, Kaninchen u. Hunden) als Untersuchungsobject diente. Es wurde dabei 10 mal ein positives Resultat in Fällen erzielt, wo mindestens 2 Grm, zur Intoxication gedient hatten, während 5 mal bei vorheriger Anwendung kleiner Mengen die Silbernitratlösung nicht getrübt wurde.

Es liegt auf der Hand, dass in dem vorliegenden Falle bei Benutzung des von Personne gewählten Verfahrens die Frage nicht beantwortet werden kann, ob es sich um Chloroform- oder um Chloralvergiftung handelt. Nachdem, wie oben angeführt, Hammarsten den Nachweis geliefert, dass die von Personne u. A. gestützte Theorie der Umwandlung von Chloralhydrat in Chloroform im Blute problematisch sei, dürfte es an der Zeit sein, nach einem Verfahren für directeren Chloralnachweis zu suchen. Hammersten gibt dazu in seiner Arbeit Anhaltspunkte. Ihm zufolge wird das Chloroform, dessen im Glührohr erhaltenen Spaltungsproducte im Silbernitrat Trübung oder Fällung erzeugen, erst bei dem Erwärmen auf 40 Grad gebildet. Das Verfahren von Eckman und Almén zum Nachweise der Blausäure im Blute (vgl. Jahresb. f. 1869. p. 492), welches auch auf die Anwesenheit von Chloroform zu benutzen ist, liefert nämlich in dem Blute mit Chloralhydrat vergifteter Thiere nicht sofort, sondern erst nach dem Erwärmen den Beweis für die Anwesenheit von Chloroform. Leitet man einen Kohlensäurestrom nun durch das zu analysirende Blut, erhält dann in der Vorlage keine Trübung, und lässt das Blut dann im Wasserbade eine Zeitlang stehen und leitet wiederum einen Kohlensäurestrom durch, diesmal mit positivem Resultate, so hat man einen viel prägnanteren Beweis für die Anwesenheit eines Körpers, der erst beim Erwärmen im Blute sich bildet, wie dies grade beim Chloralhydrat der Fall ist. Jodkaliumstärkepapier ist als empfindliches Reagens dem Silbernitrat vorzuziehen. Das Rohr muss bereits glühend sein, ehe Kohlensäure durchgeleitet wird, weil das Chloroform fast mit den ersten Gasblasen kommt und wenn die Menge gering ist, sehr rasch entführt werden kann. Bei Erwärmung des chloralhaltigen Blutes, um Chloroform zu erhalten, trifft leicht ein Uebelstand ein, der die Durchleitung der Kohlensäure behindert, darin bestehend, dass das Blut (auch defibrinirtes) in eine rothgraue oder rothbraune Masse verwandelt wird, welche so fest ist, dass das Gefäss auf und nieder gewendet werden kann, und so derbe und dick, dass sie nur mit Schwierigkeit, bisweilen überhaupt nicht zerschüttelt werden kann. Führt man jedoch glei

zeitig mit dem Blute Quecksilber in die Flasche ein, so kann man mittelst desselben die gebildete dicke Masse zerschütteln und also, ohne den Kork oder den Verschluss zu entfernen, die Einleitung der Kohlensäure ermöglichen. Die Bildung von Chloroform bei Erwärmung des Blutes (ohne Zusatz von Alkali) geht übrigens nicht immer gleich geschwind vor sich und selbst wenn man nach einigen Stunden keine deutliche Reaction bekommen sollte, darf man nicht für gewiss annehmen, dass kein Chloral vorhanden ist; man kann aber ohne Gefahr das Blut über Nacht stehen lassen, bevor man die entscheidende Untersuchung vornimmt.

10. Bromalhydrat.

Ueber seine Versuche mit diesem Körper hat Steinauer ausführliche Mittheilungen im Archiv für pathol. Anat. Bd. 50. H, 2. p. 235 gemacht. Steinauer hatte das Präparat zunächst nach dem Verfahren von Loewig dargestellt, das ihm aber zu geringe Ausbeute gab. Er leitete deshalb Bromdämpfe vermittelst eines Kohlensäurestroms in absoluten Alkohol; die zu- und abführenden Röhren durch einen Kitt aus Schlemmkreide und Firniss luftdicht gemacht. Der Kolben mit absolutem Alkohol befand sich anfangs in einer Kältemischung bis Bromwasserstoffsäure mit Bromdämpfen vermischt entwichen; es war dies ein Zeichen, dass Brom nicht mehr absorbirt wurde. Der Kolben wurde dann auf 100 bis 120 Grad C. erwärmt und abermals Bromdämpfe eingeleitet, die wieder absorbirt wurden. So wurde der Prozess 4—6—8 Tage fortgesetzt, dann unterbrochen und die bromirten Producte wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Die Destillate bei 104 bis 125 Grad C. ergaben Bromalreaction. Die Destillate wurden in destillirtem Wasser gelöst und in breiten Schaalen zum Krystallisiren offen stehen gelassen. In einer anderen Reihe von Fällen wurden die bromirten Producte mit destillirtem Wasser geschüttelt, die wässrige Lösung vom Bromal abgehoben und dann mit concentrirter Schwefelsäure destillirt. Die Krystalle, die Steinauer erhielt, waren analog denen des schwefelsauren Kupfers oder hatten Nadelform, reizten die Augen zu Thränen, verloren aber sehr beträchtlich von dieser misslichen Eigenschaft durch wiederholtes Umkrystallisiren. Das so gereinigte Präparat soll nach Steinauer's Ansicht sich im Blute in Bromoform und Ameisensäure spalten, weil nach der Methode von Personne (vgl. S. 566) geprüft, das Blut mit Bromalhydrat subcutan behandelter Thiere ein positives Resultat, Niederschlag von Bromsilber in der Silbersalpeterlösung enthaltenden Vorlage, gebe, welche wässrige Chloralhydratlösung bei dem gleichen Verfahren nur bei Natronlaugezusalz liefert. Der Niederschlag wird stärker, wenn dem betreffenden Blute noch Alkali zugesetzt wird, und kann auch bei Erwärmen defibrinirten und mit Bromalhydrat versetzten Blutes auch 42—44° erhalten werden. Eine weitere Oxydation des Bromalhydrates ergibt sich daraus, dass im Urin mittelst Schwefelkohlenstoffs und

Chlorwassers das Vorhandensein von Bromiden constatirt wurde, die auch noch nach 3 Wochen sich fanden. Das Bromalhydrat wirkt nach Steinauer's Versuchen stärker toxisch wie Chloralhydrat, indem es kleine Kaninchen und Meerschweinchen schon zu 6—9 Cgrm. subcutan tödtet. Hunde, Kaninchen und Meerschweinchen, denen Steinauer 0,12—1,0 Gm. Bromalhydrat subcutan injicirte, zeigten Unruhe und Pupillenverengerung fast unmittelbar nach der Injection, nach einigen Minuten Hyperämie der Mund- und Nasenschleimhaut, schwache nur angedeutete Hypnose, Anästhesie; dann frequente Respiration, Dyspnoë, Cyanose, — während der ganzen Zeit vollkommen erhaltene Reflexaction, — und die Thiere starben entweder unter Convulsionen oder allmäligem Sinken der Respirations- und Pulsfrequenz. Kleinere Dosen zeigten die Symptome schwächer, und die Thiere blieben am Leben. Kaltblütige Thiere zeigten nach Dosen von 0,03 bis 0,0016 analoge Erscheinungen: schwache Hypnose, vollständige Anästhesie, zuweilen Opisthotonus und Tod, nachdem die Respirationsfrequenz schon längere Zeit vorher bedeutend gesunken ist. Innerlich gegeben wirkte Bromalhydrat etwas langsamer als bei subcutaner Application.

Der Sectionsbefund war ein zweifacher bei warmblütigen wie bei kaltblütigen Thieren: Lähmung des Herzens *oder* Tetanus des (linken bei warmblütigen Thieren) Herzventrikels. Bromalisirte Frösche, bei denen das Herz freigelegt war und die 0,03—0,01 subcutan injicirt erhalten hatten, zeigten nach einem kurzen Steigen der Respirationsfrequenz Sinken derselben und der Pulsfrequenz, ungleichmässige Contractionen des Herzensventrikels, Stillstand des Herzens in Diastole; bei Dosen von 0,0033 bis 0,0016 trat nach dem Sinken der Puls- und Respirationsfrequenz ein Steigen über die normale Zahl ein, das stundenlang anhielt, um dann einer allmäligen Erschöpfung zu weichen. Der Ventrikel stand bereits still, während der Vorhof sich noch contrahirte, ersterer war contrahirt und blutleer, während letzterer prall gefüllt war. Steinauer unterscheidet gemäss diesem doppelten Sectionsbefunde eine acute und chronische Vergiftung in Folge von Bromalhydrat; die erstere wird bewirkt durch das in grösserer Menge abgespaltene Bromoform, die letztere durch Brom in statu nascendi, welches von dem leicht zersetzlichen Bromoform in nicht unerheblicher Menge geliefert wird. Dass das spätere Steigen der Respirations- und Pulsfrequenz und der resultirende Tetanus des Ventrikels bei der chronischen Vergiftung mit Bromalhydrat hervorgerufen werde durch im Blute noch unzersetztes Bromalhydrat hält er nicht für wahrscheinlich, da letzteres als Aldehyd wirken müsste; dagegen glaubt er hierauf die excitirende Wirkung des Stoffes im Anfange der Intoxication zurückführen zu müssen. Letztere wird durch gleichzeitige Application von Bromalhydrat und kohlensaurem Natron, wodurch die Umbildung in Bromoform rascher vor sich gehe, verhindert, dagegen nicht der Tod durch Herzstillstand, den dagegen das durch Herzlähmung tödtende kohlensaure Kali verhüten zu können scheint.

Beim Menschen hat Steinauer Bromalhydrat bis zu 1,0 pro Dosi bei an *Epilepsie* und *Tabes dorsalis* Leidenden zum Theil allein, zum Theil combinirt mit kohlensaurem Natron angewandt und wird demnächst seine Erfahrungen hierüber genauer mittheilen.

Mit mehreren Angaben von Steinauer befindet sich übrigens Dougall in Widerspruch, der ebenfalls über Bromalhydrat Versuche gemacht und veröffentlicht hat (Glasgow med. Journ. Nov. p. 34). Nach Dougall ist das Bromalhydrat ein Körper von sehr irritirenden Eigenschaften, von welchem die geringste Menge in wässriger Lösung die Augenbindehaut reizt. Nach den Versuchen, welche Dougall an Fröschen, Kaninchen und sich selbst ausführte, ist Bromoform in seiner anästhesirenden und hypnotischen Action dem Chloroform gleich, aber nicht beträchtlicher, und würde daher, wenn die Wirkung des Bromalhydrats auf der Abspaltung von Bromoform beruhte, dieselbe Dosis von beiden anzuwenden sein, während schon die Hälfte derselben beim Bromoform sich höchst gefährlich, ja selbst tödtlich erweisen würde. Anästhesie und Hypnose in den Bromalversuchen waren oft partiell und mehr scheinbar als reell, so dass Dougall geneigt ist, sie völlig auf Rechnung der Dyspnoe zu setzen, welche dieselbe immer begleitete. Auch die allgemeine Anästhesie, wo sich dieselbe fand, hält Dougall für in derselben Ursache begründet und Theilerscheinung des Collapsus, der dann rasch den Tod zur Folge hatte. Nur in solchen Fällen, wo das Bromalhydrat gleichzeitig mit Kali zur Anwendung gekommen war und wo also eine wirkliche Spaltung eintreten musste, waren die Muskelerschlaffung und Trägheit reelle und auch nicht von Dyspnoe begleitet. In einzelnen Fällen, wo Kaninchen gleichzeitig Kali subcutan und Bromalhydrat intern erhielten, traten keine Bromoformsymptome ein, sondern schneller Collapsus, welchen Dougall als von der schleunigen irritativen Wirkung des Bromalhydrats abhängig erachtet, die sich geltend mache, ehe es zur Resorption komme. Bei Fröschen wirkte schon $^1/_{24}$ Gran Bromalhydrat tödtlich, aber nicht die entsprechende Bromoformmenge und überhaupt ist bei Kaninchen und Fröschen die Menge von 1 Gran pr. Pfd. genügend, um den Tod zu bewirken. Sowohl die Symptome bei Lebzeiten als die Leichenbefunde (Lungenhyperämie) deuten nach Dougall darauf hin, dass der Tod durch Bromalhydrat ein asphyktischer ist, den D. auf die starke irritative Entzündung der Schleimhäute durch diese Substanz zurückführt. Als Symptome der Bromalwirkung bezeichnet er Unruhe, unvollkommnen Schlaf, Dyspnoe, Orthopnoe, Salivation und bei tödtlichen Dosen Convulsionen. Eine Verschiedenheit der Wirkung grosser und kleiner Dosen auf das Froschherz gibt Dougall nicht zu und jedenfalls kann nicht die Rede davon sein, in der tetanischen Contraction des Ventrikels, welcher Regel ist, eine Bromoformwirkung zu sehen.

11. Cyanverbindungen.

Casuistik der Vergiftung mit Blausäure und blausäurehaltigen Substanzen. — Im Pharm. Journ. May p. 727 wird ein im Workhouse College Arms vorgekommener Fall von zufälliger Blausäurevergiftung eines Tuberculösen, der eine 36 Tropfen officineller Blausäure enthaltende Medicin wider die Verordnung während einer Nacht consumirte, mitgetheilt. Ebendaselbst p. 728 findet sich ein Fall von absichtlicher Vergiftung eines angeblich vom Sonnenstich getroffenen früheren Chirurgen mit Scheele'scher Blausäure, die er in einem warmen Bade in Lambeth zu sich nahm.

In Boston med. and surg. Journ. Jan. 13 macht Arthur Hassins Mittheilungen über 4 Fälle von Cyankaliumvergiftung, welche in der neueren Zeit in Boston vorgekommen sind und von denen 3 in die Kategorie der accidentellen Intoxicationen fallen, während der 4te eine Selbstvergiftung darstellt. In einem von E. Ware beobachteten Falle brachte ein Theelöffel von einer Lösung von 4 Gran in einer Unze den Tod vor Ablauf einer Stunde zu Wege, während in einem anderen von White beobachteten das letale Ende nach einem Schlucke von Cyankaliumlösung, etwa 1/2 Drach. des Gifts entsprechend und aus Versehen in einem Goldarbeiterladen statt Wasser genommen, in 1/2 Stunde eintrat. Hassin's eigener Fall betrifft die Selbstvergiftung eines Arbeiters in einem photographischen Atelier im Zustande der Trunkenheit und ist dadurch von Interresse, dass der Vergiftete nach dem Verschlucken der von ihm präparirten Lösung noch durch eine Küche ging und eine Abtheilung einer Treppe hinaufstieg, ehe er bewusstlos hinstürzte, von welchem Momente ab er kaum noch 5 Min. lebte. In allen diesen Fällen fehlten Convulsionen, welche dagegen bei dem 4ten, von J. C. Warren behandelten Vergifteten, einem Hausknechte in einem Maschienenladen, der aus Durst aus einem Cyankaliumlösung enthaltenden Gefässe eine 23 Gran des Giftes entsprechende Quantität getrunken haben soll, vorkamen. Der letztgenannte Fall verlief unter Anwendung der Magenpumpe und nachträglicher Injection von Ammoniaklösung günstig; nur in Hassin's Falle wurde eine Section gemacht, welche neben den gewöhnlichen Erscheinungen der Blausäurevergiftung auch entzündliche Röthe in Oesophagus, Magen und Dünndarm ergab. Im Blute, dessen rothe Körperchen unverändert waren, soll Blausäure nachgewiesen sein, ob durch den Geruch oder durch chemische Reactionen, ist nicht angegeben.

Nachweis der Blausäure. — In Bezug auf die Schönbein'sche Blausäure-Reaction (vergl. Jahresber. f. 1869. S. 491) hebt Ed. Schaer (Bericht. d. Deutsch. chem. Ges. II. 730 und III. 21) hervor, dass eine grosse Anzahl anderer Cyanverbindungen ebenfalls mit Guajactinctur und Kupfervitriol die Blaufärbung hervorrufen. Auch bestehe zwischen der bläuenden Wirkung auf Guajac zwischen den gewöhnlichen Kupferoxydsalzen und den verschiedenen Kupfercyaniden kein absoluter Unterschied, sondern nur eine be-

deutende Verschiedenheit der Intensität. Es sind daher bei der Nachweisung minimer Cyanmengen niemals Controlversuche zu unterlassen, da die in solchen Fällen zu verwendenden relativ concentrirten Kupferlösungen unter Umständen für sich allein eine, wenn auch schwache Reaction hervorzurufen vermögen. — Für den Nachweis sehr kleiner Mengen von Blausäure oder von löslichen Cyan- oder Sulfocyanmetallen kann die Schönbein'sche Reaction nach Schaer auch so modificirt werden, dass man entweder eine geringe Menge Guajactinctur vorsichtig auf die zu prüfende Flüssigkeit schichtet, oder aber letztere mit einigen Tropfen der Tinctur bis zur starken Opalisirung vermischt. Es bildet sich alsdann im ersteren Falle an der Berührungsstelle eine blaue, allmählig an Breite zunehmende Zone, während im zweiten die weissliche Harzausscheidung in wenigen Augenblicken eine hellblaue Farbe annimmt. Die zu benutzende Guajactinctur wird zweckmässig durch Auflösen von 1 Th. frisch gepulvertem Guajacharz in 100 Th. absoluten Weingeists bereitet und in schwarzen Gläsern aufbewahrt, in denen sie ihre Empfindlichkeit Jahre lang bewahrt.

Eug. Lebaigne (Journ. de Pharm. et de Chim. (4) IX. 107) erinnert daran, dass das mit Kupfervitriollösung befeuchtete Guajacpapier ausser durch Blausäure auch durch viele andere Stoffe in Dampfform und in Lösungen gebläut wird, so namentlich durch Salpetersäure, Untersalpetersäure, unterchlorige Säure, Jod, Brom, Ozon, Ammoniak. Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w.

Versuche, welche Bonjean (Gaz. des hôpit. 1870. No. 43) über den *Nachweis der Blausäure* in mit diesem Gifte oder mit Cyankalium vergifteten Thieren unternommen hat, führten zu einigen bemerkenswerthen Resultaten. Es zeigte sich, dass officinelle Blausäure, welche 14 Monate hindurch am Fenster in einen weissen verkorkten Glase aufbewahrt worden war, zwar einen Theil ihrer giftigen Eigenschaften eingebüsst hatte, aber immer noch einen gewissen Grad von Giftigkeit besass. Bei einem anderen Quantum derselben, welches sich während der gleichen Zeit in einer von Luft und Licht völlig abgeschlossenen Flasche befunden hatte, war dagegen die ursprüngliche Stärke unvermindert geblieben. Die Verwesung der vergifteten Thiere erschien in keiner Weise verzögert. Dagegen verschwand das Gift unter dem Einfluss der Fäulniss so vollständig, dass nach einem Monate der Einscharrung keine Spur davon mehr aufgefunden werden konnte, auch wenn die Thiere eine *viel* grössere Quantität davon erhalten hatten, als zu ihrer Tödtung ausreichte. Es stellte sich ferner heraus, dass es selbst nur kurze Zeit nach dem Tode schwierig ist, das Gift mit der erforderlichen Bestimmtheit zu constatiren, wenn bei der stattgefundenen Vergiftung die letale Dosis nicht wesentlich überschritten war. Endlich gelang es dem Verfasser, als er, von der Ansicht geleitet, dass unter den zahlreichen Producten der Fäulniss thierischer Materien möglicher Weise bisweilen auch Blausäure sich befinden könne, solche mit Wasser der Destillation unterwarf, einige Mal bei der Untersuchung des Destillats die unzweideutigen

Reactionen der Blausäure zu erhalten. Es geht daraus hervor, mit welcher Umsicht der chemische Experte in forensischen Fällen dieser Art zu Werke gehen muss, da er Spuren des Giftes finden, wo niemals eine Vergiftung stattgefunden hat, und anderseits dasselbe ihm vollständig entgehen kann, trotzdem es die Todesursache war.

12. Carbolsäure.

England liefert in diesem Jahre wieder verschiedene Fälle von Carbolsäure-Vergiftung. So berichtet Alfred Wiltshire in London (Medical Times and Gazette Oct. 22. p. 474) eine tödtlich verlaufende Vergiftung mit einem Esslöffel voll Carbolsäure, die aus Versehen statt einer Mixtur einem erwachsenen Kranken gereicht wurde. Die hauptsächlichsten Symptome waren Bewusstlosigkeit und Collapsus; die bei dem Unvermögen des Kranken zu schlukken per clysma gereichten Excitantien vermochten den Tod nicht abzuwenden, der am zweiten Tage der Vergiftung erfolgte. Hervorgehoben wird die fleckige Lividität der Haut und die dunkelbraune Färbung des Urins. Eine weitere englische tödtliche Carbolsäurevergiftung (Pharm. Journ. and Tranact. Sept. 17. p. 238) betraf einen Arbeiter in Ulverston, dem der Auftrag geworden war, Carbolsäurelösung Arbeitern hinzutragen, die einige übelriechende Canäle damit zu desinficiren hatten, und der, die Bezeichnung *Poison* nicht bemerkend oder missachtend, davon eine Viertelpinte trank, was seinen Tod in etwa 12 Stunden zur Folge hatte. Andere Notizen fehlen. Ein Fall von Selbstvergiftung eines gemüthskranken Mädchens, ebenfalls mit tödtlichem Ausgange, findet sich in demselben Journale Dec. 24. und ein dritter letaler Fall, wo es unklar ist, ob Selbstvergiftung oder zufällige Intoxication vorliegt, ebendas. Dec. 31., beide ohne toxikologische Details.

Dass auch der äusserliche Gebrauch zum Verbande von Wunden bisweilen Vergiftungserscheinungen bedingt, wird uns von mehreren Seiten bestätigt. Wallace (Brit. med. Journ. April 30) sah nach 6wöchentlichem Gebrauche einer Carbolsäurelösung in Oel als Verbandmittel eines Hüftgelenkabscesses bei einem 5jährigen Knaben Erbrechen, Schlingbeschwerden, Appetitlosigkeit, Mattigkeit und beschleunigten Puls, jedes Mal nach Erneuerung des Verbandes, auch nach Vertauschung der Lösung mit einer weniger concentrirten auftreten, wobei 4—5 Tage hindurch brauner Urin gelassen wurde, der beim Kochen mit Salpetersäure Präcipitate von dunkeln Farbstoffen gab, die Wallace wohl mit Unrecht von zersetztem Blutfarbstoff herleitet. Diese dunkle Färbung des Urins fehlte in einem von Robert Lightfoot (Brit. med. Journ. Apr. 2. p. 331) beschriebenen Falle, wo nach dem Verbande einer Resectionswunde am Ellbogen mit wässriger Carbolsäurelösung sich heftiges und durch keinerlei Mittel zu stillendes Erbrechen einstellte, dass erst durch Beseitigung des Verbandes schwand, aber jedes Mal von Neuem wieder eintrat, wenn der Versuch Carbolsäu-

relösung als Verbandmittel zu benutzen wiederholt wurde. Interessant ist dabei, dass die Darreichung von Kreosot keine Verschlimmerung des Leidens bedingte. Aehnliches unstillbares Erbrechen hat auch Wilks (ebendaselbst) in einem analogen Falle, wo jedoch der Harn exquisite dunkle Färbung zeigte, beobachtet und danach Lightfoot's Angabe auch im University College Hospital mehrfach die gleiche Wahnehmung gemacht wurde, so erscheint die Annahme einer Idiosynkrasie nicht statthaft. Uebrigens erwähnt Wallace (a. a. O.) der tödtlichen Vergiftung eines Hundes durch ein Carbolsäurebad, wobei das Thier binnen 10 Min. unter Convulsionen zu Grunde ging, und John Muter (Brit. med. Journ. May 28) erzählt ein gleiches Vorkommniss bei einer Katze in Folge von Carbolsäureeinreibungen, worauf er darauf hinweist, dass *übermangansaures Kali* den Carbolsäuregeruch sofort beseitige und deshalb vielleicht als Antidot in Anwendung gezogen werden könne, wofür allerdings die experimentelle Begründung noch nicht geliefert ist.

Etwas zweifelhaft erschien in ätiologischer Hinsicht ein Fall von Verätzung durch Carbolsäure mit tödtlichem Ausgange. Edw. Sandwell (Brit. medic. Journ. Oct. 8) berichtet von einem 12monatlichen kräftigen Kinde, das beim Reinigen eines Schulzimmers auf einem Holzklotz placirt worden, auf welchen eine Quantität von Desinfectionsflüssigkeit (1 Unze Carbolsäure auf 1 Quart. warmes Wasser) durch Besprengen gekommen war, dass sich bei demselben an den Hinterbacken Blasen entwickelten, welche zur Geschwürsbildung führten, die, um sich greifend, den Tod in 5—6 Tagen durch Erschöpfung bedingten. Ob nicht eine andere Krankheit den Tod verursachte, steht dahin; nach dem Tode fand sich Entzündung des Mastdarms und der Eingeweide; aber auch des rechten Rippenfells. Edwards hebt hervor, dass bei Benutzung von Closets, auf welchen kurz zuvor Carbolsäureapplication stattgefunden, oft Brennen und selbst Blasenbildung am Gesäss vorkomme.

Aus Canada wird ein Fall berichtet, wo in Folge von Einreibung einer Salbe aus 1 Theil Carbolsäure und 4 Theilen Fett in Arme und Beine eines an akutem Ekzem Leidenden dieser in tiefes Coma bei verengten Pupillen, schwachem Pulse und stertorösem Athem verfiel; der Ausgang ist leider nicht angegeben.

Ueber die Quantität, welche beim Menschen toxische Erscheinungen hervorbringen kann, machen Danion (Lit.-Vzchn. 28) und Tardieu (Gaz. des Hôp. 57) Mittheilungen. Danion stellte Selbstversuche mit diluirten Carbolsäurelösungen an und fand, dass 0,5 Grm. keine Vergiftungerscheinungen bedingten, während Gaben über 1,5 Grm. ausser styptischem Geschmacke und Brennen im Magen Schwindel, Mattigkeit und Ohrensausen bewirkten. 4 Grm. in drei getheilten Dosen genommen sollen auch leichte Contraction der Wadenmuskeln bewirkt haben. In dem dunkel gefärbten Urin fand Danion weder Eiweiss noch Carbolsäure. Die Temperatur

sank nach Gaben über 1,5 Grm. um einige Zehntelgrade. Tardieu wurde durch 10 Tropfen Carbolsäure in einen 5stündigen Zustand von Somnolenz versetzt und sah bei Kindern, welche innerlich eine Mixtur von 6—8 Tropfen in 120 Grm. Julep nahmen, Blässe des Gesichts und Torpor auftreten.

Danion (a. a. O.) hat auch verschiedene Versuche über die Wirkung der Carbolsäure bei Kaninchen angestellt und dabei 0,4—0,45 Grm. bei subcutaner Anwendung als letale Dosis constatirt, was mit dem Versuche von Th. Husemann (Deutsche Klinik 38—46) übereinstimmt. Sinken der Temperatur als Symptom der Carbolsäurevergiftung, bei letalen Dosen sogar um 6—7 Grad hat Danion wiederholt constatirt. Im Gegensatze zu Hoffmann (vgl. Jahresber. für 1867) will Danion stets Geruch des Athems und der Gewebe nach Carbolsäure wahrgenommen haben, dagegen beobachtete er keine Albuminurie, auch gingen die Thiere in kürzeren Fristen als Hoffmann's Versuchsthiere zu Grunde. Die Ansicht, dass Hoffmann mit unreiner Carbolsäure experimentirt habe, entbehrt übrigens der Begründung.

Bert und Jolyet (Gaz. hebdom. 10 Juni No. 23) sind bei Versuchen an Hunden zu folgenden Resultaten gekommen: Carbolsäurelösung (1 : 30) in tödtlicher Gabe (3—4 Grm.) für mittelgrosse Hunde in den Magen gebracht, bedingt Convulsionen und Zittern, die von Reizung der sensibeln Zellen des Rückenmarkes herrühren, da sie durch das Durchschneiden der motorischen Nerven oder durch den Einfluss des Chloroforms verschwinden. Der Tod ist die Folge dieser erhöhten Reizung; er hat als nächste Ursache Verminderung der Athembewegungen und des Blutdruckes, der um 2 bis 3 Ctm. fällt. In stärkerer Dosis (6—7 Grm.) tödtet die Carbolsäure plötzlich ohne Convulsionen durch Herzstillstand; das Blut im linken Ventrikel ist hellroth. Bei sehr mässiger Dosis (2—3 Grm.) kommen die Thiere nach 3—4stündigen Krämpfen wieder zu sich, doch treten nach einigen Tagen häufig Pneumonie und Entzündungen der Augenbindehaut und der Hornhaut ein und später erfolgt der Tod. Schwache Dosen (1 Grm.) könne ohne Gesundheitsstörung mehrere Monate ertragen werden; es tritt deutliche Gewöhnung an die Wirkung der Carbolsäure ein, aber diese Gewöhnung an die Wirkung gestattet nicht, die tödtliche Dosis erheblich zu überschreiten, so dass es nicht möglich war, über 6—7 Grm. zu geben.

Eine grössere Studie über Carbolsäure, welche von Th. Husemann und J. Ummethun an Fröschen, Tauben, Kaninchen, Katzen und Hunden unternommen ist, hat der Erstgenannte in der Deutschen Klinik No. 38—46 zu publiciren begonnen, doch ist diese Veröffentlichung noch nicht abgeschlossen. Die Hauptergebnisse des bisher vorliegenden Theils der Arbeit bilden folgende Sätze:

1. Die Carbolsäure ist ein Gift für Organismen aus allen Classen des Thierreiches, sowohl für Evertebraten als für Wirbelthiere, und unter letzteren für Kalt- und Warmblüter.

2. Es haben sich bei den bisherigen Versuchen Refractäre gegenüber der Einwirkung der Carbolsäure unter den zu den Versuchen benutzten Thierspecies nicht gefunden, so dass wir bis jetzt kein Thier kennen, welches vermöge seiner Organisation der deletären Action des Giftes Widerstand leistete und eine sog. Immunität besässe; doch finden allerdings Verschiedenheiten in der Receptivität der einzelnen Thierspecies statt, so dass die Dosis toxica und letalis sich different und nicht dem Körpergewicht allein entsprechend verhält. Uebrigens wird die Vergiftungserscheinungen resp. den Tod beschleunigende Menge der Carbolsäure noch durch besondere individuelle Verhältnisse und durch die Applicationstellen nicht unerheblich beeinflusst.

3. Der Einfluss der Thierspecies zeigt sich besonders in der grossen Empfindlichkeit der Katzen gegen das Gift im Verhältniss zu Kaninchen und Hunden und in der viel intensiveren Einwirkung der Carbolsäuredämpfe auf niedere Thierclassen.

4. Unter den Applicationsmethoden erweist sich die directe Einführung in die Blutbahn als die gefährlichlichste; darauf folgt die Subcutaninjection und die Application im Clystier, hierauf die interne Darreichung. Auch die Application auf die intacte Haut ist im Stande, bei Menschen und Thieren Vergiftung hervorzurufen. Wenig gefährlich ist die Application auf eiternde Flächen und bei höheren Thieren die Inhalation des Carbolsäuredampfes.

5. Unter sonstigen, die Dosis letalis und toxica beeinflussenden Momenten sind das Körpergewicht und die jeweilige Füllung des Magens von Bedeutung. Beim Menschen ist auch Alter und Geschlecht massgebend. Die bei Fröschen constatirte grössere Empfänglichkeit der Winterfrösche erklärt sich aus der grösseren Bedeutung der Lungenathmung in dieser Periode.

6. Gewöhnung an grössere Gaben Carbolsäure bei allmäliger Steigerung bis zu einer gewissen Grenze scheint bei Menschen und Thieren stattzufinden.

7. Auch die Erscheinungen der Carbolsäurevergiftung sind, wenn sie auch insofern harmoniren, dass neben einer Symptomenreihe, die auf eine locale Wirkung hindeutet, sich vorwaltend ein Ergriffensein des Nervensystems andeutende Symptome finden, bei verschiedenen Thierclassen und Thierspecies verschieden und erleiden durch verschiedene andere Umstände Modificationen.

Schwarzfärbung des Urins nach äusserer Anwendung von Carbolsäure. — Im klaren Destillate solchen Urins hat Almén (Ups. Läkareför. Forhandl. V. 3. p. 255) Carbolsäure zur Evidenz nachgewiesen, welche natürlich nicht die schwarze Färbung bedingt, die vielmehr von Oxydationsproducten herrührt, welche sich wahrscheinlich schon auf der mit Carbolsäure behandelten Wundfläche bilden. Der Urin enthielt auch Eiweiss, jedoch in geringer Menge.

15. Kreosot.

Das echte *rheinische Buchenholztheerkreosot* aus der pharmakologischen Sammlung von Th. Husemann in Göttingen hat J. Ummethun (Lit.-Vzchn. N. 30) zu toxikologischen Studien an Fröschen, Tauben, Kaninchen und Katzen gedient, welche eine örtliche irritirende und eine entfernte, die Nervencentra lähmende Action des Kreosots sicher stellen. Constant wurde Herabsetzung der Herzthätigkeit, selbst bei kleinen Dosen, beobachtet, ausserdem ausserordentlich starke Gerinnung des Blutes und circumscripte pneumonische Herde in den Lungen, die zum Theil wohl als Todesursache zu betrachten sind und mit der bei Lebzeiten beobachteten frühzeitigen und manchmal hochgradigen Athemnoth der Thiere in Verbindung stehen. Die Unterschiede der toxischen Wirkung des Kreosots und der Carbolsäure fasst Ummethun in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die örtliche Wirkung der Carbolsäure ist eine grössere als die des Kreosots.

2. Auch die toxische Einwirkung der Carbolsäure ist eine stärkere. Als tödtliche Dosis der Carbolsäure fand sich für Frösche 0,006, für Tauben 0,10, für Kaninchen 0,4 Grm. subcutan injicirt, für Katzen 0,5 Grm. innerlich gereicht. Nach Injection von Kreosot trat bei Fröschen der Tod erst nach 0,03 Grm., bei Tauben nach 0,2 und bei Kaninchen und Katzen erst nach innerlicher Darreichung von 2,5 Grm. und 60 Tropfen ein.

3. Carbolsäure erzeugt die heftigsten Krämpfe, denen ein Lähmungszustand nachfolgt, während bei der Kreosotvergiftung Lähmungs-Erscheinungen vorwalten.

4. Bei der Vergiftung mit Carbolsäure ist die Coagulabilität des Blutes vermindert, während bei der Vergiftung mit Kreosot eine auffallende Erhöhung derselben wahrgenommen wird.

5. Aus der Erhöhung der Coagulabilität resultiren wahrscheinlich Embolien in den Lungengefässen, die bei länger dauernden Vergiftungen Ursache von circumscripten pneumonischen Herden werden können. Diese sind nur der Kreosot-Vergiftung eigen, während bei der Carbolsäure-Vergiftung dieselben nicht beobachtet werden und häufig sogar ein anämischer Zustand des Lungengewebes und Collaps der Lungen sich findet.

16. Theerfarben.

Ueber den schädlichen und giftigen Einfluss der Theerfarben haben Eulenberg und Vohl (Arch. Pharm. Sept. 255) eine längere Arbeit geliefert, welche das bisher Bekannte klar und anschaulich zusammenstellt und einzelne Punkte experimentell zum Abschluss zu bringen sucht. Wir heben daraus hervor:

Anilinderivate (*Anilinfarbstoffe*). — Die hierhergehörigen Stoffe (Rosanilin, Fuchsin, Azaleïn, Magentaroth) können toxisch werden dadurch, dass sie noch unverändertes Anilin enthalten und können

dann Vergiftungen mit den Symptomen der Anilinvergiftung bedingen, wohin die Verfasser einen von Bergmann (vgl. Jahresber. f. 1865) beschriebenen Fall von Vergiftung mit Magentaroth rechnen. Anilinfarben in Teigform (en pâte) oder in Lösung sind fast immer mit Anilin verunreinigt, weniger trockne und krystallinische. Ferner können diese Stoffe giftig wirken, wenn ihnen die zur Oxydation des Anilins benutzten Gifte, wie Arsensäure, salpetersaures Quecksilberoxydul und -oxyd, Quecksilberchlorid, Chlorzinn, Chlorzink, Antimonoxyd, Antimonchlorid, Bleihyperoxyd u. s. w. beigemengt sind, welche letztgenannten Stoffe, insbesondere die Arsensäure, auch die Gesundheit der Arbeiter in Anilinfarbenfabriken afficiren. An sich sind die Anilinfarben ungiftig, aber sie können durch die Säuren, mit denen die aus dem Anilin entstandenen Basen verbunden sind, wenn diese giftig sind, schaden. Besonders ins Auge zu fassen sind hier die Verbindungen mit Pikrinsäure, so das mit Pikrinsäure verbundene *Anilingrün* (*Jodanilingrün* nach Hoffmann) und die verschiedenen orangerothen Farbstoffe, die aus *pikrinsaurem Rosanilin* und *Mauvanilin* bestehen. Solche Farben können möglicherweise eine Pikrinsäureintoxication veranlassen. Endlich bedürfen manche Anilinfarben zu ihrer Befestigung auf Baumwolle oder Wolle Beizmittel, unter denen das arsensaure Natron viel benutzt wird, wodurch dann solche Stoffe giftige Eigenschaften erhalten, die auch beim Kauen der Zeuge möglicher Weise gefährlich werden können.

Sanitätspolizeilich ist es von Wichtigkeit, dass statt der reinen Anilinfarben gegenwärtig auch die mit Farbe geschwängerten Rückstände aus Anilinfarbenfabriken, zumal die vorzugsweise aus arseniger Säure nebst geringen Mengen Arsensäure bestehenden *Farbenrückstände des Anilinroths* zum Färben geringer wollner und gemischter Stoffe benutzt werden, auch zu *Tapetenfarben*, wodurch dann die Möglichkeit einer chronischen Arsenvergiftung auch durch rothe Tapeten gegeben wäre, ferner zum Färben hölzerner Spielsachen, insonderheit kleiner Flöten und Schalmeien, des Holzes von Phosphorzündhölzchen, ja selbst von Conditorwaaren, Bonbons, Drops u. s. f. Kautschukwaaren, die theils zu Spielzeug, theils zu Saugstöpseln dienen, werden ebenfalls mit weingeistiger Lösung von Anilinfarbe, die nie frei von Anilin ist und auch arsenhaltig sein kann, roth gefärbt. Hieraus können offenbar Schädigungen der Gesundheit entstehen (ebenso freilich auch durch die mit Murexid gefärbten Kautschukwaaren, die vorher mit Sublimatlösung gebeizt werden!)

Arsenikalisches Anilingrün mit Pikrinsäure. — Besondere Aufmerksamkeit verdienen gewisse moderne, in Sachsen bereitete wollene und gemischte Stoffe, welche prächtig blaugrün gefärbt und schwarzgestreift sind. Mit verdünnter Salzsäure behandelt schwindet die grüne Farbe sofort und man erhält eine grünlich gelbe Lösung, welche mit Chlorkalk nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak einen furchtbar stechenden Geruch nach Chloropikrin entwickelt und mit essigsaurem Kali versetzt bei einiger Con-

centration feine gelbe Nadeln von pikrinsaurem Kali liefert, somit Pikrinsäure enthält, ausserdem mit metallischem Kupfer in der Siedhitze 15 Minuten lang behandelt, diesem einen Arsenüberzug ertheilt. Mit Bearbeitung dieser Stoffe beschäftigte Nähterinnen bekommen jedesmal ein leichtes Ekzem an den Händen, namentlich an den Fingern, mit Jucken verbunden und mit Abschilferung der Epidermis endend; auch kann das Gesicht anschwellen, ebenfalls mit Jucken und geringer Röthe, sei es in Folge von Uebertragung des Staubes mit den Fingern oder durch directes Verstäuben vom Zeuge aus. Das Allgemeinbefinden ist dabei nicht gestört, auch schwindet die Hautaffection bald.

Dr. Weickert in Leipzig (Schmid's Jahrb. 1869. 10 p. 107) hat einen Fall beschrieben, wo bei einer Frau, die ein schwarz und grüngestreiftes wollenes Kleid in Arbeit hatte, zuerst der vierte Finger der rechten Hand, an welchem sich ein vom Faden herrührender Einschnitt befand, roth wurde und sich mit Blasen bedeckte, dann die übrigen Finger, endlich auch Handrücken und Hohlhand erkrankten; hier kam es zur Bildung von Blasen verschiedener Grösse, die theils platzten und eitrige Flüssigkeit entleerten, theils zu Krusten eintrockneten. Später erkrankte auch die linke Hand und der rechte Vorderarm, und zwar bildeten sich hier nur kleine Bläschen auf rothem Grunde. Auch im Gesicht und an dem freiliegenden Theile des Halses entstand Röthung und Desquamation. Obschon Weickert den Farbstoff von Pikrinsäure und Arsensäure frei gefunden haben will, glauben doch Eulenberg und Vohl die Vergiftung durch die von ihnen beschriebene Farbe veranlasst, in welcher bei nicht sehr genauer Untersuchung das als Arsensäure vorhandene Arsen leicht übersehen werden konnte. Den höheren Grad der Erkrankung in Weickert's Falle erklären sie durch das Vorhandensein einer Schnittwunde.

Beiläufig erwähnen Eulenberg und Vohl noch das Vorkommen eines weisslich seegrün gestreiften Alpaka, zu dessen Streifen arsensaures Chromoxyd benutzt ist.

Phenylfarben. — Hierher gehören vorzüglich *Rosolsäure*, *Corallin* und *Azulin*.

Die *Rosolsäure* wirkt zu 1 Gm. nicht toxisch auf kleine Meerschweinchen. Bewirken innere oder äussere Application Vergiftungserscheinungen, so sind diese durch die noch anhaftende Phenylsäure bedingt, die fast in jeder im Handel vorkommenden Rosolsäure sich findet.

Das *Corallin* oder *Päonin*, aus Rosolsäure durch Behandeln mit Ammoniak unter erhöhetem Drucke und erhöheter Temperatur gewonnen, ist als reine Substanz, wie schon im vor. Jahresbericht p. 500 hervorgehoben wurde, selbst in grossen Dosen, nach Eulenberg und Vohl zu 1 Gm. auf Kaninchen ungiftig. Dasselbe gilt von dem in gleicher Weise erhaltenen *Corallingelb*, das mit Päonin identisch ist. Möglicherweise entsteht aber bei der Einwirkung von Ammoniak auf phenylsäurehaltige Rosolsäure Phenylamin (Anilin), das freilich die von Tardieu behauptete Action

des Corallins auf die äussere Haut (vgl. vorig. Ber. p. 499) nicht erklären würde. Es kann aber auch sein, dass Phenylsäure unzersetzt beigemengt bleibt, doch sollen nach Eulenberg und Vohl durch das Tragen mit solchem unreinen Corallin gefärbter Stoffe Papeln, Püstelchen und Furunkel, keine Bläschen entstehen. Vielfach wird bei Benutzung von Corallin und Corallingelb zum Färben von Wolle und gemischten Stoffen arsensaures Natron als Beize benutzt, das, an der Faser haftend, Ekzembildung und Desquamation herbeiführen kann.

Das *Azulin* ist in reinem Zustande völlig ungiftig; dasselbe kann als Verunreinigungen Anilin und Phenylsäure enthalten, die möglicher Weise schädlich wirken können. Zur Beize dient nur Alaun.

Zu den Phenylfarben gehört ferner der *gelbe Farbstoff* von Fol, aus Phenylsäure durch Behandeln mit Arsensäure dargestellt (vgl. polytechn. Centralbl. 1869. p. 1166), welcher nach Eulenberg und Vohl an sich giftig ist und ausserdem wohl fast immer Beimengungen von Phenyl- oder Arsensäure oder von beiden zugleich führt, die schädlich wirken können. Die Anwendung dieses Farbstoffes zu braunen Nuancen (durch Versetzen mit Rosolsäure u. s. w.) ist durch das durch Behandeln von Phenylsäure mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure gewonnene *Phenylbraun* von J. Roth überflüssig gemacht.

Endlich reihen sich hier an die *Pikrinsäure* und *Pikraminsäure*. Die längst bekannten giftigen Eigenschaften der ersteren haben auch Eulenberg und Vohl durch Experimente bestätigt. Ein den Dämpfen der erhitzten Pikrinsäure 20 Min. lang ausgesetztes Kaninchen starb nach $2^1/_2$ Stunden; ein junges Meerschweinchen nach 15 Mgm. subcutan binnen 11 Tagen (?); ein Kaninchen durch 2 Mgm. innerlich in 3 Stunden, eine Taube durch 0,1 Grm. in 4 Stunden unter den fürchterlichsten Convulsionen.

Eulenberg und Vohl heben hervor, dass die Pikrinsäure das bisher nur bei schwarzer Seide mögliche sog. *Schweren* der seidenen Stoffe ermöglicht, indem dieselben nach dem Beizen mit Pikrinsäure durch ein Bleibad genommen werden, wodurch sich pikrinsaures Bleioxyd auf der Seide niederschlägt. Es gilt dies nicht allein für Gelb und Grün in den verschiedenen Nuancen, sondern auch für Hellbraun, Orange und Hochroth.

Die *Pikraminsäure* kann Pikrinsäure enthalten, wodurch ihre Giftigkeit erhöhet wird; auch wird als Beize bei deren Verwendung in der Färberei oft arsensaures Natron verwendet. Nach Eulenberg und Vohl erzeugt sie in grösseren Dosen nur Durchfall, bei fortgesetzter Darreichung kleiner Gaben soll sie in Pikrinsäure übergehen und die Erscheinungen der Pikrinsäurevergiftung erzeugen. Eine Taube erhielt 6 Tage hindurch in kleinen Dosen im Ganzen 9 Dgm. Pikraminsäure; während die ersten Dosen höchstens einige Zuckungen und verminderte Fresslust erzeugten, traten nach der letzten Gabe von 2 Dgm. nach 3 Stunden Schwanken, Würgen, Schütteln und Convulsionen ein, die 8 Stunden lang in heftigster

Weise anhielten und den Tod bedingten. Im Magen, in der Leber und im Kropfe wurde ein ganz deutlicher Gehalt an Pikrinsäure ermittelt.

Zu ganz ähnlichen Resultaten über Rosolsäure, Corallin und Azulin ist auch P. Guyot (Comptes rend. LXX. 829 und 1363. LXX. 134 und 877) gelangt, welche er folgendermassen formulirt:

1. *Phenylsäure* wirkt auf die Haut und bedingt Geschwulst und Entzündung.

2. Sie wirkt bei niederer Temperatur langsam, bei höherer lebhafter.

3. Reine *Rosolsäure* und reines *Corallin* sind nicht giftig und afficiren die Haut nicht, wohl aber die unreinen Präparate.

4. Die Rosolsäure kann auf die Oberhaut einwirken durch einen Gehalt von Schwefelsäure oder von Phenol, je nach ihrer Bereitungsweise.

5. Das mit unreiner Rosolsäure und überschüssigem Ammoniak dargestellte *Corallin* ist giftig durch das darin enthaltene Anilin, aber ohne Wirkung auf die Haut.

6. Wirkung des Corallins auf die Haut deutet auf das Vorhandensein von Phenylsäure.

7. Die unreine schädlich wirkende Rosolsäure kann mittelst Benzin gereinigt werden.

8. *Azulin* ist je nach der Darstellungsweise giftig oder nicht.

9. Enthält es einen Ueberschuss von Anilin, so ist es giftig.

10. Mit giftigem Corallin bereitet, kann es Phenylsäure enthalten und in Folge davon auf die Epidermis wirken.

11. Mittelst giftiger Rosolsäure bereitet kann es unschädlich sein, wenn es gut ausgewaschen ist.

12. Es kann zum Färben und Drucken von Zeugen benutzt werden.

Ausserdem gedenkt Guyot auch noch eines neuen Farbstoffes *Lydin*, den er anstatt des von Sterk (Polyt. Notizbl. 1862. 72) angegebenen Tyralins durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit rothem Blutlaugensalz und des Präcipitats mit wässriger Oxalsäurelösung in reinem Zustande als schön violettes, in Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches Pulver erhielt. Dasselbe giebt mit einem künstlichen Fruchtsyrup eine Mischung, die genau die Farbe des Maulbeersyrups besitzt, *aber giftig wirkt*. Man könnte einen etwa damit verübten Betrug am leichtesten durch das Verhalten gegen kohlensaure Alkalien und Mineralsäuren erkennen. Kohlensaures Kali gibt darin ein violettrothes Präcipitat; lässt man in einem Proberöhrchen zu dem mit etwas Wasser verdünnten Syrup einige Tropfen Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure fliesen, so bilden sich drei Schichten, eine untere weisse, von der Säure gebildete, eine obere, die Farbe des Syrups behaltende und eine mittlere deutlich blaue und beim Umschütteln nimmt das Ganze eine blaue Farbe an. Das Lydin wirkt vom Magen und bei directer Einführung in das Blut nach Art eines schwachen Blausäurepräparates giftig, hat dagegen, wenn es durch successives Lösen in Alkohol und Fällen

mit kohlensareun Kali gereinigt wird, keine schädliche Wirkung auf die Haut.

Ueber einzelne Vergiftungen mit *Fuchsin* und *Anilinschwarz* haben wir bereits S. 526 bei der Arsenintoxication Mittheilungen gemacht.

b. Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreichs.

1. Fungi.

Ergotismus. — Ende November 1867 kamen im Bayr. Dorfe Schwaich 3 Erkrankungen durch den Genuss mutterkornhaltigen Brodes vor, von denen zwei (bei Kindern) tödtlich endeten. Im Dec. desselben Jahres beobachtete der Districtsarzt Josef Mayer aus Roding (Bayr. Intell.-Bl. 13) ebenfalls 4 Fälle von Ergotismus convulsivus, wozu im Laufe der folgenden drei Monate noch 13 kamen. Das von den Einzelnen benutzte Getreide war stets mutterkornhaltig, enthielt aber manchmal nur $^1/_4$ oder $^1/_2$ Procent; da, wo Getreide nicht vorhanden war, wurde das Mehl oder Brod untersucht und ersteres nach der Methode von Jacoby $1^1/_4$—$1^1/_2$ % Mutterkorn enthaltend gefunden, während im Brode nur auf mikroskopischem Wege das Mutterkorn constatirt werden konnte. Die Genesung erfolgte in allen Fällen, obgleich in einzelnen sehr schwere Symptome, z. B. ausgebildete Mundklemme und Starrkrampf, sich zeigten und mehrere Kranke dem kindlichen Alter angehörten. Bei einer Kranken, die sehr schwer afficirt war, bildete sich nach Beseitigung der schlimmsten Symptome eine psychische Störung (Mürrischsein, Verlust des Gedächtnisses) aus, die erst im Laufe des Sommers sich besserte. Bei einer Frau scheint die Vergiftung zur Frühgeburt geführt zu haben. Interessant ist an diesen Fällen, dass sie nicht gleich nach der Erndte, sondern erst Monate später beobachtet wurden und dass der Schauplatz der Vergiftung sehr hochgelegene Orte betraf. Die Erndte war schlecht ausgefallen und deshalb dies Getreide nicht gut sortirt.

2. Melanthaceae.

Alkaloide aus Veratrum viride. — Prof. Horatio Wood jun. in Philadelphia (American med. Journ. Jan.) hat mit den von Charles Bullock in Veratrum viride aufgefundenen beiden Alkaloiden *Viridin* (in Aether löslich) und *Veratroidin* (in Aether unlöslich) Studien an Thieren gemacht, welche diese neuen Stoffe als von Veratrin verschieden erscheinen lassen. Er benutzte dazu das Sulfat in der Form der subcutanen Injection. Völlig rein scheinen die Alkaloide nicht gewesen zu sein, da aus der Lösung des Sulfats sich nach längerem Stehen ein flockiges Sediment abschied, das indessen nach Wood's Versicherung auf die Action der Alkaloide ohne Einwirkung war

Das Viridin bedingt bei Katzen, Hunden und Tauben nach subcutaner Injection toxischer Dosen zunächst Unlust zu Bewegungen, dann bei zunehmender Schwäche Zittern und fibrilläre Zuckungen aller Muskeln, hierauf heftige klonische Convulsionen, die bis zum Tode anhalten, welcher durch Lähmung der Athemmuskeln erfolgt und nach deren Eintreten das Herz noch eine Zeit lang fortpulsirt. Das Bewusstsein bleibt bis zum Tode erhalten, die Sensibilität wird im Laufe der Vergiftung herabgesetzt; Pupillenveränderung so wie Erbrechen und Purgiren finden nicht statt, dagegen ist Speichelfluss constant. Die Section weist in den Centralorganen des Nervensystems keine Veränderungen nach. Bei Schildkröten und Kröten sind die klonischen Krämpfe nicht so ausgesprochen oder fehlen ganz. Das Krankheitsbild hat, wie Ref. hervorheben will, die grösste Aehnlichkeit mit dem der Carbolsäurevergiftung bei Thieren. Lokale Entzündung an der Injectionsstelle fehlt.

Das Veratroidin wirkt dem Veratrin analog, doch weit weniger reizend am Orte der Application und minder stark giftig, indem $^1/_8$ Gran Tauben erst in 70 Minuten tödtet, während dieselbe Menge Veratrin dies in 2 Min. thut. Convulsionen und fibrilläre Zuckungen sind in weit geringerem Maasse vorhanden, dagegen ist Erbrechen und Purgiren fast constant. Der Tod erfolgt auch hier asphyktisch durch Lähmung der Athemmuskeln.

Aus diesen und verschiedenen physiologischen Versuchen, deren ausführliche Mittheilung wir uns in Rücksicht auf den Raum versagen müssen, zieht Wood die folgenden Schlüsse hinsichtlich der Action beider Alkaloide:

1. *Viridin* wirkt nur schwach oder überhaupt nicht irritirend.
2. Es besitzt keine Action auf den Tractus und bedingt weder Erbrechen noch Durchfall.
3. Es übt keinen directen Einfluss auf das Gehirn aus und verändert, abgesehen von einer geringen Mydriasis kurz vor dem Tode, die Pupillen nicht.
4. Es setzt durch Einwirkung auf das Rückenmark die Motilität herab, tödtet durch Paralyse der respiratorischen Centra und hat auf die peripherischen Nerven und die Muskeln keinen Einfluss.
5. Es setzt die Circulation herab, verringert die Energie und Schnelligkeit des Blutstroms, schwächt die Herzaction und schliesslich auch die Leistung des Herzens, unabhängig von seiner Wirkung auf das Rückenmark.
6. *Veratroidin* wirkt örtlich irritirend.
7. Dasselbe bedingt Erbrechen und bisweilen Purgiren.
8. Auf Hirn und Pupillen ist es ohne Einwirkung.
9. Es setzt die Motilität durch Einwirkung auf das Rückenmark herab, bedingt Tod durch Asphyxie und afficirt einigermassen die peripherischen Nerven und Muskeln.
10. Es mindert die Energie und Frequenz des Herzschlages, unabhängig von seiner Einwirkung auf das Rückenmark, auf die Herabsetzung folgt aber eine Periode der Zunahme.

Das *reine Harz von Veratrum viride* wirkt nach Wood nicht auf den Kreislauf, aber brechenerregend (zu 1/2 Gran innerlich bei Tauben) und die Verdauung störend (bei Wood selbst zu 1 Gran). Nach Allem sieht Wood in dem Viridin, sobald dessen Preis niedrigerer geworden, das beste Präparat von Veratrum viride, weil es die Circulation beeinflusst, ohne emetisch oder drastisch zu wirken. Nach seinen Selbstversuchen glaubt er es zu 1/6 Gran stündlich und steigend, bis die gemischte Wirkung eintritt, empfehlen zu können.

Nachweis des Colchicins. — C. Speyer (Lit.-Vzchn. No. 35) hat sich unter Leitung Dragendorff's mit Versuchen über den Nachweis des Colchicins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben beschäftigt. Die Extraction der organischen Massen wurde in der von Dragendorff angegeben Weise mit schwefelsäurehaltigem Wasser, das etwa 2—3% einer Schwefelsäure von 1,150 spec. Gew. enthielt, bewerkstelligt, ebenso die Reinigung der erhaltenen Auszüge durch Vermischen mit Weingeist, Abfiltriren der ausgeschiedenen eiweissartigen und schleimigen Stoffe und Abdestilliren des Weingeists. Einige Schwierigkeiten verursachte die Wahl der zweckmässigsten Schüttelflüssigkeit. Das Colchicin wird sowohl sauren wie alkalischen wässrigen Lösungen durch Benzol und Chloroform entzogen und zwar ersteren reichlicher als letzteren. Dabei nimmt unter sonst gleichen Umständen das Chloroform etwa neunmal mehr von dem Alkaloid auf, als das Benzol, würde daher vor letzterem unbedingt den Vorzug verdienen, wenn es nicht auch die Eigenschaft besässe, färbende und sonstige Stoffe, so namentlich den Harnstoff aus dem Harn, in viel reichlicherer Menge zu lösen, wie das Benzol. Ist die Menge der mit in das Chloroform übergegangenen färbenden Stoffe nicht erheblich und Harnstoff nicht vorhanden, so genügt es einfach, die Chloroformlösung zu verdunsten, den Rückstand in Wasser aufzunehmen, welches einige der verunreinigenden Stoffe jetzt nicht mehr löst, und die Lösung entweder einfach auf dem Wasserbade einzudunsten oder sie wiederum mit Chloroform auszuschütteln. Bei der Verarbeitung von Harn sah sich der Verfasser dagegen genöthigt, eine etwas complicirtere Behandlungsweise in Anwendung zu bringen, die er mit den sich von selbst ergebenden Modificationen überhaupt in allen den Fällen empfiehlt, wo Farbstoffe das Eintreten der Farbenreactionen stören sollten. Der Harn wurde mit Glaspulver im Wasserbade eingedampft und der gepulverte Rückstand mit Weingeist ausgezogen. Nachdem dieser Auszug mit Wasser versetzt und dann der Weingeist abdestillirt war, wurde die concentrirte wässrige Lösung angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand des Chloroforms wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und die filtrirte Lösung wiederholt mit Benzol geschüttelt. Dieses lässt den Harnstoff ungelöst und nimmt vom Colchicin eine genügende Menge auf, um damit die Farbenreactionen deutlich hervorbringen zu können.

Die empfindlichsten und charakteristischsten Reagentien für Colchicin sind conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure von 1,4

specif. Gewicht. Die intensive Gelbfärbung, welche erstere durch Colchicin erleidet, ist nach Speyer noch bei $^{1}/_{20}$ Milligrm. des letzteren deutlich erkennbar. Conc. Salpetersäure von der angegebenen Stärke färbt sich mit Colchicin sogleich schön violett, dann braun, endlich gelb. Nach Speyer vollzieht sich dieses Farbenspiel in etwa 8 Minuten und tritt deutlich noch mit $^{1}/_{5}$, spurenweise auch noch mit $^{1}/_{10}$ Milligrm. des Alkaloids hervor.

Der physiologische Nachweis hat für das Colchicin, wie Koch bestätigt, nur eine sehr geringe Bedeutung, da die Vergiftungssymptome nichts Charakteristisches haben und das gewöhnliche Versuchsthier, der Frosch, eine solche Unempfindlichkeit gegen dieses Gift zeigt, dass Gaben von 2 bis 4 Milligrm. fast ohne bemerkbare Wirkung bleiben.

Die Thierversuche des Verfassers stellten das Resultat heraus, dass das Colchicin grösstentheils im Körper zersetzt wird, dass der unzersetzt gebliebene Rest vorwiegend durch den Darm und nur zum kleineren Theile durch die Nieren zur Ausscheidung gelangt und dass diese äusserst rasch erfolgt. Der chemische Nachweis des Giftes in Magen, Dünndarm, Leber, Lunge, Herz, Blut und Galle gelang daher niemals, dagegen mehrfach in Dickdarm und den Nieren und regelmässig und in sehr befriedigender Weise im Harn und in den Fäces. In gerichtlichen Fällen sind daher besonders die zuletzt genannten Objecte bei der chemischen Untersuchung in's Auge zu fassen. Ausserhalb des lebenden Organismus widersteht nach Speyer's Versuchen das Colchicin zersetzenden Einflüssen länger, als innerhalb desselben. In Berührung mit faulendem Blut blieben einige Milligrm. des Alkaloids noch nach 2 Monaten deutlich nachweisbar, jedoch nicht mehr nach Verlauf von 5 Monaten. Auch in einem mit Speiseresten gefüllten Schweinemagen, der nach Zusatz von etwa 3 Milligrm. Colchicin zehn Wochen aufbewahrt worden war, wurde das Gift ohne grosse Mühe wieder aufgefunden.

3. Cupuliferae.

Ueber die Wirkung der Gallussäure und Pyrogallussäure im Thierkörper. — Wir haben im letzten Jahresberichte p. 508 über eine Arbeit von Personne berichtet, in welcher die Angabe von Cl. Bernard, dass die Pyrogallussäure ungiftig sei, auf Grund von Thierversuchen berichtigt wird. Die Giftigkeit der betreffenden Substanz für Thiere ist indessen schon früher von M. Jüdell (Hoppe-Seyler's med.-chem. Unters. H. 3. p. 422) in einer ausführlichen Arbeit dargelegt, die auch das Verhalten der Pyrogallussäure im Organismus erörtert. Die Thierversuche Jüdell's lassen übrigens den Vergleich der Pyrogallussäure mit dem Phosphor, welchen Personne aufgestellt, als in hohem Grade hinkend erscheinend, machen dagegen den Verdacht rege, dass sich die Pyrogallussäure an die Herzgifte anschliesst, worüber weitere Versuche nöthig sind. Nach Jüdell ist die Giftigkeit für Hunde derart, dass bei interner Application etwa 4 Grm. den Tod, jedoch

erst nach ziemlich langer Zeit herbeiführen, während ½ Grm. gelöst direct in die Drosselvene injicirt nicht tödtlich wirkt; die Symptome der Vergiftung sind Erbrechen und Apathie, Sinken der Temperatur; nach dem Tode ist das Blut eigenthümlich missfarbig, dünnflüssig und gerinnt rasch, wie es scheint auch schon bei Lebzeiten, so dass Thrombosen in den grossen Gefässen sich finden. Frösche sterben nach 1 Dgm. innerlich in ½ Stunde und steht das Herz dann still; auch scheint die Nervenreizbarkeit erloschen; klonische Convulsionen gehen dem Tode voran und finden sich auch bei den nicht letal endigenden Vergiftungen. Kaninchen scheinen mehr Pyrogallussäure als Hunde ertragen zu können. Bezüglich der Elimination fand Jüdell, dass die Pyrogallussäure als solche im Urin erscheint, jedoch ziemlich rasch darin nicht mehr nachweisbar ist, so dass sie nach ½ Grm. bei Jüdell selbst in 12 Stunden sich nicht mehr fand, auch bei Thieren nicht mehr eliminirt wird, wenn die Vergiftungserscheinungen noch in vollem Gange sind. Bei Hunden wurde auch das Auftreten eines Zersetzungsproductes der Pyrogallussäure constatirt, dessen genaueres Studium indessen unterlassen wurde. Im Blute und in der Galle wurde bei Thieren die Pyrogallussäure nachgewiesen. Ueber die Blutveränderung gibt Jüdell an, dass sie nicht auf der Einwirkung des Kohlenoxyds beruhe, welches in geringer Menge bekanntlich bei der Oxydation von Pyrogallussäure in alkalischer Lösung entsteht, sondern „dem Zersetzungsprocesse der Pyrogallussäure durch Alkali und Sauerstoff als analog aufzufassen ist."

Neuerdings hat nun Jüdell auch in ähnlicher Weise das Verhalten der Gallussäure zum Körper geprüft und in seiner Inauguraldissertation (Lit.-Vzchn. N. 36) seine Versuche beschrieben. Bezüglich des toxischen Verhaltens werden dadurch die dem Verfasser unbekannt gebliebenen Resultate von Versuchen Schroff's (Lehrb. d. Pharmacologie 1856 p. 126), dass 5 Grm. auf Kaninchen ohne giftige Action bleiben können, bestätigt. Bei Fröschen wirkt 1 Dgm. weder intern noch subcutan giftig. Eine Resorption vom Unterhautzellgewebe findet statt, was bei der Pyrogallussäure nicht der Fall sein soll (?). Den schon von Wöhler und Schroff nachgewiesenen Uebergang der Gallussäure als solcher in dem Urin fand Jüdell bei sich nach 3 Gm., die keine Symptome erregten, bestätigt; nach 2 Grm. fand er die Säure nicht. Ob eine theilweise Ueberführung in Pyrogallussäure im Organismus vor sich geht, lässt Jüdell unentschieden. Von Interesse ist, dass in einem Versuche beim Kaninchen, das 5 Grm. Gallussäure erhielt, Spuren von Corrosion im Magen gefunden wurden.

Hervorhebung verdient noch, dass nach Jüdell die blauschwarze Färbung des Pyrogallussäure haltenden Harn durch Eisensalze nur durch Eisenoxydsalze oder durch mit Oxyd verunreinigte Oxydulsalze, nicht durch reine Eisenoxydulsalze geschieht.

4. Coniferae.

Oleum Terebinthinae. — Nach Almén wirkt der Urin von Personen, welche Terpentinöl innerlich nehmend, auf alkalische Wismuth- oder Kupferlösung reducirend, was mit Terpentin versetzter Urin nicht thut (Upsala Läkareförenings Förhandl. IV. 3. p. 218).

Taxus baccata L. Die von einzelnen Seiten bestrittene *Giftigkeit der Früchte* des Eibenbaumes wird aufs Neue sicher gestellt durch eine tödtliche Intoxication, welche Newth (Med. Times and Gaz. Oct. 15. p. 446) mittheilt. Dieselbe betrifft einen Geisteskranken aus dem Sussex Lunatic Asylum, der Morgens 10 Uhr Taxusfrüchte verzehrte, Mittags beim Essen über Magenschmerzen klagte und erbrach und Nachmittags 5 Uhr todt im Stuhle sitzend gefunden wurde. Die Section constatirte am Morgen darauf Vorhandensein von Rigor mortis, Flüssigkeit des Blutes, das eine eigenthümliche schmutzig kirschrothe Färbung hatte, Entzündung, Erweichung und Ekchymosirung der Schleimhaut des Magens des Duodenums, kleine weisse Flüssigkeit enthaltende Vesikeln im Magen und an der Ileo-Cöcalklappe, an letzterer Stelle einer starken Anhäufung von Eibenfrüchten, die auch in den oberen Theilen des Ileum und Jejunum sich fanden, entsprechend; Hyperämie der Leber, des Pancreas und der Milz, welche sehr brüchig war und eigenthümliche gelatinöse Beschaffenheit hatte. Die Veränderungen im Schädel sind zum grössten Theile auf die bestehende Geisteskrankheit zu beziehen. Auch scheint eine Vergiftung von 4 Kindern, die nach dem Genusse von Beeren, deren Beschaffenheit nicht genau constatirt wurde, die bei Sudbury vorkam (darunter 1 Todesfall) auf die Früchte von Taxus baccata zu beziehen zu sein (Pharm. Journ. and Trans. Oct. 29. p. 317). Eine tödtlich verlaufende *Intoxication* durch einen Aufguss oder eine *Abkochung* der *Eibenbaumblätter*, wo ausser heftigem Erbrechen Delirien die Hauptsymptome bildeten und der Tod nach 8 Stunden erfolgte, wird nach dem Imparziale von Florenz im Pharm. Journ. and Transact. Oct. 8. p. 386 erwähnt.

5. Piperaceae.

Piper Cubeba L. — E. A. Schmidt in Halle (Arch. der Pharm. Jan. p. 1) gibt eine Kritik der Arbeit von Bernatzik (vgl. Jahresber. 1865 p. 113) über die *Cubebenbestandtheile*, die zum Theil auf Grundlage diverser therapeutischer und physiologischer Versuche basirt. Bei sich selbst nahm er nach 3 in Zwischenräumen von je 2 Stunden genommenen Gaben von 10 Tr. *Oleum Cubebarum aethereum* ein eigenthümliches Gefühl im Epigastrium, nach der vierten Dosis von dort aus sich durch den ganzen Körper verbreitende Wärme, nach der sechsten und siebenten Brennen im Magen, Transspiration, Eingenommenheit des Kopfes, Schwindel, Abneigung gegen Speisen, Erschwerung des Schluckens, Erbrechen

eingeführter geringer Mengen leichter Speisen, Kollern und Leibschmerzen, Diarrhoe, Schmerzen beim Harnlassen wahr, worauf eine schlaflose Nacht, unter Schmerzen und fieberhafter Hitze verbracht, und mehrtägiges Unwohlsein folgte. 10,2 Gm. *wässriges Cubebenextract* in 48 St. anfangs in 3stündigen Intervallen zu 0,5, später zu 0,8 und 2,0 Gm. genommen, und *Cubebin*, in steigender Dosis von 0,2 bis 1,0 Gm. hatten keinerlei Effect. Das *indifferente Harz*, mit kohlensaurem Kali geschmolzen und in Dosen von 0,6 Gm. in 2stündigen und später 1stündigen Zwischenräumen in 15 St. genommen, bedingte Wärme im Magen, Kopf- und Leibschmerzen, jedoch in viel geringerem Masse als das ätherische Oel, dabei Verminderung des Appetits und häufige Ructus und eine bedeutende diuretische Wirkung ohne schmerzhafte Empfindung; das *saure Harz* wirkte analog, aber noch stärker harntreibend. Bei Tripperkranken machte das ätherische Oel zu 4 mal täglich 8 Tropfen gegeben, die von S. bei sich beobachteten Symptome in schwächerem Grade und erzeugte allmählig starken Widerwillen gegen das völlig erfolglos bleibende Mittel; wässriges Extract und Cubebin hatten in Dosen von 0,5—1,0—2,0 Gm. mehrmals täglich binnen 8 Tagen keinen Heileffect; das saure und indifferente Harz, wovon nach zuvorigem Vereinigen mit kohlensaurem Kali in Pillenform 1,25—5 Gm. im Tage gegeben wurde, bedingte am 3. Tage gesteigerte Diurese und Brennen in der Harnröhre, aber auch in 11 Tagen keine Besserung der Gonorrhoe, die in allen mit Cubebenpräparaten behandelten Fällen durch Injectionen rasch beseitigt wurde. Schmidt schliesst aus diesen Versuchen, dass es keineswegs zulässig sei, mit Bernatzik *die Cubebensäure* (das saure Cubebenharz) *als das* die antiblennorrhagische Wirksamkeit der Cubeben, wenn diese Wirksamkeit überhaupt existire, *bedingende Princip anzusehen*, um so mehr als Bernatzik's Cubebensäure der Darstellung nach vorwaltend nicht saures, sondern indifferentes Harz bildete. Als zweckmässigstes Präparat der Cubeben empfiehlt Schmidt ein harziges Extract aus den zuvor von dem ätherischen Oele befreiten Cubeben, was dem von Bernatzik in zweiter Linie vorgeschlagenen Extractum Cubebarum resinosum völlig entsprechen würde.

Auf den chemischen Theil, welcher die Hauptsache der mit dem Hagen-Bucholz'schen Preise gekrönten Schrift Schmidt's bildet, ist im Referate für Pharmacie bereits eingegangen.

6. Urticeae.

Cannabis sativa L. — Eine sehr interessante Studie über den *Americanischen Hanf*, der, wie die Resultate der Arbeit ergeben, dem Indischen an narkotischen Eigenschaften und Harzgehalt in keiner Weise nachsteht, verdanken wir Horatio C. Wood in Philadelphia (Proc. Amer. Phil. Soc. VI. 2. p. 227). Wood nahm von einem alkoholischen Extracte aus *männlichen* Hanfpflanzen, welche in der Nähe von *Lexington* in Kentucky gewachsen waren, etwa 20—30 Gran und sah danach die Erscheinungen, welche von

anderen Seiten über den Indischen Hanf beobachtet wurden, in sehr exquisiter Weise bei sich eintreten. Die Einzelheiten seiner Beobachtung sind zu interessant, als dass sie hier nicht in Kürze referirt werden sollten. Wood nahm das betreffende Hanfextract um 4½ Uhr Nachmittags und hatte durchaus keine Ahnung von der Wirkung desselben bis gegen 7 Uhr, wo er einen Kranken besuchen musste und während er das Recept schrieb, plötzlich alle Gegenstände um sich herum vergass, ohne dass, so weit er sich später erinnerte, seine Gedanken irgendwie verkehrt gewesen seien. Er schrieb das Recept zu Ende, sah dann um sich und merkte, wo er sich befand, war aber der festen Ueberzeugung, er habe an dem Platze, wo er sich befand, viele Minuten, ja selbst Stunden gesessen und die Idee setzte sich fest bei ihm, der Hanf habe seine Wirkung gethan und er selbst habe in traumgleichem Zustande lange Zeit vor seinem darüber höchlichst verwunderten Patienten gesessen. Er entschuldigte sich, erhielt aber zur Antwort, er sei ja nur wenige Minuten dagewesen. Um 7½ Uhr zu Hause wieder angekommen, war er sehr erregt und heiter, er fühlte sich ungemein wohl und fröhlich gestimmt, die Ideen flogen, Lachneigung wurde überwältigend, er führte komische Gesten aus, ahmte z. B. wiederholt mit den Armen die Bewegungen eines Geigers nach, während er mit den Lippen die Melodie dazu angab. Weder Hallucinationen, noch Visionen bestanden in dieser Zeit; er wusste recht gut, dass er tolles Zeug trieb, konnte sich aber nicht beherrschen. Etwa gegen 8 Uhr stellte sich ein Gefühl von Taubsein in den Gliedern, ein Gefühl von Unbehagen und Unruhe und die Furcht ein, er habe eine zu grosse Dosis genommen. Er wandelte nun immer im Hause umher, die Haut war warm, Mund und Schlund sehr trocken, er zählte seinen Puls, derselbe hatte 120 Schläge und war voll und kräftig. Eigenthümlich war das Gefühl, als ob seine Beine gar nicht im Zusammenhange mit dem übrigen Körper ständen. Jetzt überkam ihn ein schreckliches Gefühl von Todesangst und er sendete schleunigst zu Dr. Allen und als dieser nicht zu Hause war, zu Dr. Thomas. Das Gefühl in den Beinen nahm zu, sie kamen ihm, wie Säulen von Wachs, unter ihm vor, beim Anfühlen sehr fest, die Muskeln sämmtlich tonisch zusammengezogen. Gegen 8 bekam er deutlich ausgesprochene Verzückungsperioden, wo jeder Zusammenhang zwischen ihm und der äussere Welt abgeschnitten zu sein schien. Es waren Zeiten, wo keinesweges das Bewusstsein völlig verloren war, vielmehr wilde Träume einander jagten, die ganz ohne Zusammenhang waren, Zeiten, die, obschon sie nur einige Secunden oder 1—2 Minuten dauerten, ihm selbst ausserordentlich lang vorkamen. Das Vermögen, die Zeit abzuschätzen, war vollständig verloren. In den Zwischenräumen bestand das Bewusstsein fort; er sah wiederholt nach der Uhr und wunderte sich, dass erst fünf Minuten vergangen waren, wenn er Stunden dahin gegangen glaubte. In den Verzückungsperioden bestand keine Muskelerschlaffung. Als er vor die Thür ging, um zu sehen, ob der Arzt käme, fand er, dass auch der Raumsinn abhanden gekommen,

ein Mann, der mit raschem Schritten auf ihn zukam, schien ihm aus undenklicher Ferne heranzukommen. Als der Arzt ihn anrief und befragte, war er bei vollem Bewusstsein, erzählte die Thatsachen und rieth selbst zur Anwendung eines Brechmittels. Starkes Kneifen der Extremitäten verspürte er nicht, beim Hinaufsteigen auf die Treppe waren ihm die Beine enorm schwer. Von da ab traten neue Symptome nicht mehr auf, aber die alten nahmen zu, die Perioden der Bewusstlosigkeit wurden häufiger und länger, die Todesangst schlimmer, es war ihm, als ob eine Stimme ihm fortwährend zuriefe, er würde kränker und es gehe zum Tode! Er fühlte, dass er sich gegen diese Periode wehren müsse, aber es wurde ihm unendlich schwer, dies auszuführen; es kam ihm vor, als ob ein böser Dämon dies fortwährend hindere. Ein dargereichtes Brechmittel schaffte keine besondere Erleichterung; vielmehr dauerten die Perioden, an welchen er aufzusteigen und sich in die weiten Grenzen des Raumes aufzulösen glaubte, bis Mitternacht, wo er zu Bett gebracht wurde und in Schlaf versank. Beim Erwachen war der Geist anfangs klar, aber in wenigen Minuten stellten sich die genannten Perioden wieder ein und währten intercurrent bis Nachmittag. Den ganzen Tag hindurch bestand Anästhesie. Steigerung des Geschlechtstriebes fand niemals statt, wohl aber vermehrte Diurese; Kopfschmerz, Schwindel oder andere üble Folgen traten nicht ein. Ein Bericht von Dr. Thomas über den Fall gibt ausser der bestehenden Mydriasis kaum etwas Neues zu Wood's eigner Erzählung.

Als Resultat von Wood's weiteren Untersuchungen heben wir hervor, dass er aus dem Kentucky-Hanf 4—5 % gereinigtes Extract erhielt und dass er durch Präcipitiren mit Wasser aus der alkoholischen Tinctur ein Hanfharz bekam, von welchem schon ½ Gran berauschend wirkte, jedoch nur erheiternd, ohne die eigenthümlichen Perioden; 1 Gran wirkte bei einer anderen Person gerade so stark wie 2 Gran Extractum Cannabis indicae, bei welchem letzteren übrigens Neigung zum Geschlechtstriebe und Priapismus sich einstellte. Ein gereinigtes Harz wirkte im Pennsylvania-Hospital bei Kranken schon zu ¼ Gran entweder als Hypnoticum oder aufregend.

7. Laurineae.

Laurus Camphora. — Ueber die Wirkung des Camphors liegen die Resultate einer Arbeit von Jos. Baum und Binz (Med. Centralbl. 70. Buchner's Repert. H. 7. p. 439) vor, welche darthun, dass Herabsetzung der Temperatur auch durch Dosen von Camphor erzielt wird, welche auf das Herz nicht schwächend wirken und keine Convulsionen hervorrufen. Bei fiebernden Thieren ist die temperaturvermindernde Wirkung eine stärkere als bei gesunden Thieren. Das Herz sowohl warm- als kaltblütiger Thiere soll stärkere und länger dauernde Action deutlich constatiren lassen. Bei Fröschen setzen starke, aber nicht letale Gaben die Re-

flexerregbarkeit herab, die motorischen Apparate werden deprimirt oder paralysirt, allgemeine Krämpfe kommen nicht vor und die Herstellung erfolgt rasch, was übrigens, beiläufig bemerkt, schon im vorigen Jahrhunderte durch Carminati bekannt geworden ist. Dass der Camphor auf weisse Blutkörperchen in der Weise wirkt, dass er deren amöboide Bewegung hemmt, jedoch weniger als Chinin, wie früher Scharrenbroich und Binz gefunden, wurde von Neuem constatirt.

Sassafrasöl als Antidot des Tabaks und anderer narkotischer Gifte. — Der Curiosität wegen mögen mögen hier folgende Thatsachen mitgetheilt werden. Dr. Shelby aus Huntsville in Alabama theilt im Boston Journal of Chemistry einige Beobachtungen von Decin Thompson über den Antagonismus des Sassafrasöls gegen Nicotin und andere Gifte mit. Thompson beobachtete, dass der Schwindel, welcher durch zu starkes Rauchen hervorgebracht wird, durch Vermischen des Tabaks mit etwas Sassafrasrinde verhütet werde. Ist derselbe jedoch schon nach dem Rauchen reinen Tabaks eingetreten, so wird er durch einige Züge aus einer mit einer Mischung gestopften Pfeife beseitigt. Diese Angabe will Shelby an sich bestätigt gefunden haben, doch zieht er das ätherische Oel der Rinde vor und bringt von ersterem ein paar Tropfen an das Ende einer Cigarre oder in eine Pfeife, wobei er aber die Vorsicht gebraucht, die beölte Partie mit etwas trocknem Tabak zu bedecken, um nicht beim Anzünden der Pfeife mit einer Flamme zu schnelle Verbrennung des Oels herbeizuführen. Ausserdem berichtet Thompson, dass ein ähnlicher Antagonismus des Sassafrasöls dem Hyoscyamin gegenüber existire. Er selbst will 10 Gran Extractum Hyoscyami mit der Hälfte Sassafrasöl genommen und danach einen höchst vortrefflichen Schlaf bekommen haben. Bei einem kleinen Mädchen, welches eine Mixtur, die mindestens 30 Gran Bilsenkrautextract und 15 Tropfen Sassafrasöl enthielt, austrank, traten danach keine Vergiftungserscheinungen auf. In der Cholerazeit soll ein Neger gegen plötzliche Krämpfe 40 Gran Bilsenextract und 20 Tropfen Sassafrasöl ohne einen anderen Effect als Beseitigung des Krampfes erhalten haben. Endlich will Thompson das Medicament auch zur Zerstörung des Giftes von Bienen, Wespen, Spinnen, Moskitos u. s. w. und sogar in einem Falle von Vergiftung durch den Biss der unter dem Namen Copperhead bekannten Species der Klapperschlange mit Erfolg verwendet haben. (American Journ. of Pharm. Sept. 1869 p. 451).

8. Euphorbiaceae.

Crotonöl. — In Bezug auf das wirksame Princip des Crotonöls fand S. Radziejewski (Arch. für Anat. Heft 1) bei Behandlung des Oels mit alkoholischer Kalilösung die Seife des Crotonöls fast unwirksam, dagegen die Unterlauge von einer Stärke der Wirkung, die kaum der des Oeles selbst nachsteht. Nach weiteren Versuchen scheint ein schwarzes klebriges Harz in der Seifenun-

terlauge der drastisch wirkende Bestandtheil zu sein, und da er von einem ursprünglich indifferenten Stoffe herrührt und erst beim Verseifen entsteht, so würde sich seine Bildung im Darm, wie Buchheim sie annimmt, nach der Verseifung des Oels erklären. Radziejewski hält aber diesen Stoff nicht für den einzig wirksamen, sondern ausser ihm noch einen präexistirenden, da sonst unerklärlich wäre, dass in die Venen eingespritztes oder in die Haut eingeriebenes Crotonöl, wovon bewährte Forscher (und auch Radziejewski) sich überzeugt haben, ebenfalls drastisch wirke.

Eine in 6 Stunden tödtlich verlaufene Vergiftung eines Kindes durch ein Liniment aus Linim. saponatum und Crotonöl, wobei die Dosis des letzteren $2^1/_2$ Tropfen betragen zu haben scheint, wird aus Sidney berichtet (Pharm. Journ. and Transact. Oct. 29. p. 347).

Vergiftung mit Ricinussamen — Von W. Little (Medical Times and Gazette, May 28) wird eine Vergiftung zweier Kinder mit Ricinussamen, welche unter den Erscheinungen der Cholera bei excitirender Behandlung in 3 Tagen günstig verlief, mitgetheilt. Die Zahl der genossenen Samen ist dabei leider nicht angegeben.

Popp (Arch. Pharm. CXLIII. p. 142) hat sich von der starken drastischen Wirkung der Aegyptischen Ricinussamen im unreifen Zustande überzeugt. Zwei Stück der mild schmeckenden Samen übten bei ihm selbst keine Einwirkung auf das Befinden aus; dagegen bewirkten bei seinem Begleiter 6 Stück nach 2 Stunden Uebelkeit und Erbrechen, später Brechdurchfall und eine fast 3 Tage dauernde Erkrankung. Dieselben Phänomene würden ohne Zweifel auch die in Mitteleuropa wachsenden Samen in unreifem Zustande ausgeübt haben. Nach Popp enthalten unreife Samen 3,5—3,8 % Stickstoff, und vermuthet derselbe die Anwesenheit eines Alkaloides, was aber, da Proteïnverbindungen darin nicht fehlen und diese recht gut den Stickstoff liefern können, sehr problematisch ist, zumal in Hinblick auf die neueste Arbeit über das

Ricinin und den wirksamen Bestandtheil der Ricinussamen. — Emil Werner in Warschau hat nämlich das *Ricinin* von Tuson nach dessen Methode bereitet, es aber in reinem Zustande nicht stickstoffhaltig gefunden, sondern darin die Verbindung einer neuen organischen Säure mit Magnesia erkannt, über welche das Nähere im Referate für Pharmacie p. 210 mitgetheilt ist. Er hat dann Versuche über den wirksamen Bestandtheil in den Ricinussamen angestellt, theils an Hunden, theils unter Mitwirkung der Doctoren Wolfring und Dobieszewski an Menschen. Hieraus ergab sich zunächst, was übrigens bekannt, dass auch die reifen Samen von Ricinus communis stärker wirken als das Oel, insofern Emulsionen aus entsprechenden Samen- und Oelmengen differente Wirkung haben, so dass z. B. eine Emulsion aus 4 Drachmen Samen 9 Stühle, aus einer Unze Oel nur 2 Stühle bedingt. 4 Drachmen Samen entsprechen aber bei 45 % Oelgehalt 1 Drachme und 48 Gran Oel. Werner versuchte deshalb ein Lösungsmittel für den wirksamen Stoff der Samen zu finden und extrahirte dieselben der Reihe nach mit Benzin, Aether, Alkohol und Wasser und ap-

plicirte dann den erhaltenen flüssigen Auszug und den ausgezogenen Rückstand Hunden, nachdem er zuvor festgestellt hatte, dass mittelgrosse Hunde durch 1/2 Drachme zerquetschte Ricinussamen stark afficirt werden und selbst mehrere Tage abführen. Es ergab sich nun, dass zerstampfte und mit Alkohol von 90° oder mit Benzin oder mit Aether ausgezogene Samen an ihrer Wirksamkeit kaum eine Einbusse erleiden, obschon ja dadurch auch das fette Oel beseitigt wird. Wurden dagegen die mit Alkohol ausgezogenen Samen mit destillirtem Wasser in Dampfapparate digerirt, so wirkten sie nicht mehr purgirend; aber auch das durch Abdampfung des Auszuges erhaltene trockne Extract blieb in entsprechenden Mengen wirkungslos. Auch ein kalt bereiteter Aufguss aus 1/2 Drachme mit Alkohol erschöpfter Samen bewirkte nur Verminderung des Appetits, aber kein Abführen, während ein solcher aus 4 Grm. Samen, von welchen ein heiss bereiteter Aufguss nicht purgirend wirkte, Abführen erregte. Werner nimmt danach an, dass das beste Ausziehungsmittel für das wirksame Princip-Wasser sei und dass dasselbe in der Wärme zerstört werde. Das Fällen der wirksamen Substanz aus der wässrigen Lösung durch 4 Vol. 90% Alkohol misslang, der Niederschlag zeigte sich unwirksam. Ebenso führte die Ausfüllung des wässrigen Auszuges mit Bleiessig nicht zum Ziele, insofern als die abfiltrirte Flüssigkeit nach Befreiung vom überschüssigen Blei unwirksam war. Auch durch Abdampfen des wässrigen Aufgusses im Vacuum über Schwefelsäure wurde ein zu 5—20 Gran völlig wirkungsloses Extract erhalten. Die Samenschalen zeigten gepulvert keine purgirende Wirkung und Emulsionen aus zuvor gespaltenen und ihrer Keime beraubten Semina Ricini bewirkten beim Menschen eben so starkes Abführen wie Emulsionen aus den Keimen der entsprechenden Quantität Samen, welche somit allerdings entschieden stärker wirken. Es widerlegen Werner's Versuche die frühere Annahme Soubeiran's, dass das purgirende Princip des Ricinusöls ein Harz sei, weil dasselbe sich besser in Wasser als in Alkohol und Aether löst. Die Annahme, dass dasselbe nicht präformirt in den Ricinussamen enthalten sei, sondern aus der Contactwirkung zweier Körper nach Art des ätherischen Senföls entstehe u. s. w., weist Werner ab, weil der beim Anstossen der Samen mit Wasser sich entwickelnde, bei Zusatz von Kalilauge und Erwärmen oft ekelerregend werdende Geruch ganz der nämliche wie beim Manipuliren der süssen Mandeln ist und sich auch nach Auskochen der Samen mit Alkohol zeigt. Die Flüchtigkeit des activen Princips stellt Werner in Abrede, da das wässrige Destillat von Ricinussamen, die vorher mit Alkohol ausgezogen wurden, nicht purgirend wirkte.

Ein kalter Aufguss aus zerstossenen Ricinussamen (1—2 Drachmen auf 2 Unzen Wasser) bewirkt löffelweise auch beim Menschen einige schmerzlose Entleerungen, mitunter aber aber auch Erbrechen.

9. Borragineae.

Alkaloide in verschiedenen Borragineen. — Die Angabe von Diedülin (vgl. Jahresb. für 1868 p. 520), dass Cynoglossum-Extract dem Curare analog wirke, hat Buchheim (vgl. Lit.-Vzchn. No. 56) zu einer Prüfung der wässrig-alkoholischen Extracte diverser Pflanzen aus der Familie der Borragineen geführt, nämlich von *Myosotis palustris* L., *Myosotis stricta* Lk., *Lithospermum arvense* L., *Symphytum officinale* L., *Lycopsis arvensis* L., *Pulmonaria officinalis* L., *Echium vulgare* L. und *Anchusa officinalis* L. In allen Lösungen dieser Extracte gaben Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure Niederschläge, die Buchheim auf das Vorhandensein von Alkaloiden deutet; giftig wirkten indessen nur die Extracte aus Echium und Anchusa, letzteres dem Curare analog, indem es zu 0,25 Gm. Paralyse und Aufhebung der Reflexaction bedingte. Aus dem frischen Kraute von *Cynoglossum* und *Echium* gelang es, die wirksamen Stoffe nach dem Verfahren von Stas in freilich noch nicht ganz reinem Zustande zu trennen. Dieselben werden als bräunliche, hygroskopische, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen lösliche, alkalisch reagirende Massen beschrieben und *Cynoglossin* und *Echiin* genannt. Das Cynoglossin wirkte bei Fröschen zu 0,1 Grm. paralysirend; das Echiin dagegen erregte zu 0,025 Grm. Unregelmässigkeit des Athmens und eine 24 Stunden anhaltende Steifigkeit der Gliedmuskeln, zu 0,1 Grm. tetanische Krämpfe, die auf äusseren Reiz sich einstellten, und Muskelsteifigkeit, welche mehrere Tage bemerkbar blieb. Eine nähere chemische und physiologische Prüfung dieser Körper wäre sehr wünschenswerth.

Die Wirkung von *Cynoglossum officinale* ist übrigens nach neueren Versuchen von Marmé und Creite (Göttinger Nachr. — Berl. Centralztg. 81) eine rein narkotische, durch Lähmung des Respirationscentrums tödtende, und nicht auf die peripherischen Nerven gerichtete.

10. Solaneae.

Atropin und atropinhaltige Substanzen. — Die Zahl der Vergiftungen mit Atropin und atropinhaltigen Substanzen ist auch in diesem Jahre eine verhältnissmäsig grosse. Aus dem Jahre 1869 rührt noch eine von Stokvis in Amsterdam (Arch. für pathol. Anat. XLIX. H. 3. p. 450) beobachtete Intoxication eines Erwachsenen und eines Kindes durch einen Thee aus Belladonna- und Bilsenkrautblättern, der statt Brustthee dispensirt war, her. Diese beiden Fälle sind dadurch merkwürdig, dass die Pupillenerweiterung nicht ausgesprochen war, die Beeinträchtigung des Schlingvermögens fehlte und der Puls keine wesentlichen Veränderungen darbot, so dass die Vergiftungserscheinungen nur in intermittirenden Delirien bestanden, woneben allerdings eigenthümliches Farbensehen, insofern die Ränder der wahrgenommenen Gegenstände

farbig erschienen, sich fand. Unter der übrigen Casuistik ist die von Pollak in Kaposvár (Wien. med. Presse. 28. p. 565) beschriebene Selbstvergiftung eines Arztes mit 6 Gran Atropinsulfat, welche trotz der Anwendung subcutaner Morphininjectionen in 15 St. tödtlich verlief, hervorzuheben. Fast in derselben Zeit, nämlich in 16 Std. verlief ein von Beddoe in Bristol (Lancet, July 16, p. 83) beobachteter Fall von zufälliger Vergiftung durch einen Theelöffel voll Linimentum Belladonnae letal. Der Fall betraf eine 60jährige Patientin und wurde auch hier Opiumtinctur (40 Tropfen innerlich) und Morphin (subcutan im Ganzen $^{11}/_{12}$ Gran) ohne Erfolg angewendet, ja es scheint sogar, als ob unter dem Einflusse dieser Mittel die anfangs bestehenden Excitationserscheinungen, Delirien u. s. w. in einen comatösen Zustand übergeführt sind. Auf die Mydriasis hatte das Morphin durchaus keine Einwirkung. Wenn dieser Fall wie auch der vorhergehende nicht der Behandlung der Atropinvergiftung mit Morphin oder Opium das Wort reden, so scheint eine Beobachtung von Küthe (Nederl. Tijdsch. Geneeskonde. Afd. 1. p. 497) dafür zu plädiren. Ein $2^1/_2$j. Mädchen verschluckte $^1/_4$ Gran Atropinsulfat in wässriger Lösung (1 : 500) und bekam danach anfangs Schlingbeschwerden, dann Schläfrigkeit, Convulsionen, Delirien und die sonstigen Erscheinungen der Belladonnavergiftung. Als erst $2^1/_2$ Std. nach der Vergiftung der Arzt $^1/_8$ Gran Morphin subcutan injicirte, wurden Puls und Respirationen verlangsamt, die Pupille etwas enger, die Convulsionen hörten auf und die Delirien machten ruhigem Schlafe von 4 Stunden Dauer Platz, worauf allerdings die Delirien wieder auftraten, die jedoch durch weitere $^1/_8$ Gran dauernd beseitigt wurden. Küthe spricht sich deshalb sehr energisch für die Behandlung der Atropinvergiftung mit Morphin aus, das er in kleinen Dosen wiederholt so lange anzuwenden räth, bis die beunruhigenden Wirkungen gewichen seien, wobei er hervorhebt, dass, wenn man das Morphin subcutan verwende, man sehr bald aus dem Eintreten oder dem Ausbleiben der Reaction erkennen könne, ob man noch eine weitere Dosis darreichen müsse oder ob dies nicht nothwendig sei.

Zwei Fälle von *Vergiftung durch subcutane Anwendung von Atropin* nehmen wegen der Geringfähigkeit der Dosis unsere Aufmerksamkeit in Anspruch. In dem einen von Hurd (Boston med. and surg. Journ. July 21) mitgetheilten Falle erregte die Injection von $^1/_{50}$ Gran Atropinsulfat mehrstündige Erscheinungen der Atropinvergiftung in gewöhnlicher Weise, weshalb Hurd der Ansicht ist, dass dabei zufällig direct in ein Blutgefäss injicirt sei. Der zweite von Storer (Brit. med. Journ. May 4.) berichtete Fall betrifft den Autor selbst; hier wurden 6 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von 1 Gran Atropinsulfat in 2 Dr. Wasser = $^1/_{20}$ Gran Atropinsulfat angewendet und entstanden ausser den gewöhnlichen Symptomen auch Anschwellung der Körperoberfläche und scarlatinöse Röthe. Dieselbe Menge einer schon *längere Zeit aufbewahrten Lösung* hat bei dem Patienten früher keine Vergiftungssymptome zu Wege gebracht.

Atropin als Antidot des Physostigmins. — Von zwei Forschern wird fast gleichzeitig die Beobachtung mitgetheilt, dass das Atropin im Stande ist, bei Thieren, denen tödliche Gaben von Calabarextract beigebracht werden, den Eintritt des Todes zu verhindern, nämlich von Thomas R. Fraser in Edinburg (The Practitioner IV. 67) und von Bartholow in Cincinnati (ebendas. V. 25). Fraser gab Kaninchen und Hunden entschieden tödtliche Gaben von Calabarextract und vorher, gleichzeitig oder auch selbst nachher, als schon die Symptome der Calabarvergiftung hochgradig sich entwickelt hatten, Atropin in differenten und theilweise sogar in enormen Dosen, worauf in verhältnissmässig kurzer Zeit Erholung erfolgte, während dieselben Thiere nach einiger Zeit durch viel geringere Mengen Calabarextract getödtet wurden. So ertrugen Hunde bei gleichzeitiger Application 8 Gran Atropinsulfat und 6 Gran Extractum Physostigmatis, wonach nur Pupillenerweiterung und beträchtliche Muskelschwäche, daneben Tremor und starke Schleimabsonderung der Bronchien eintraten, während die Thiere durch 3 Gran Calabarextract in einer Viertelstunde starben. Bartholow's Versuche sind nicht ganz so concludent, doch constatiren auch sie den Antagonismus auf das Deutlichste. Bartholow hebt dabei hervor, dass das Atropin in solcher Dosis anzuwenden sei, dass die Pupille sich mässig erweitere und dass man es wiederholt darreichen müsse, um die Vergiftung zu beseitigen. Dass colossale Mengen von Physostigmin und Atropin durch Erschöpfung des Gehirns und der Athmungscentren tödtlich wirken können, und auch in Versuchen tödlich wirkten, beweist nichts gegen den Antagonismus. Wie es aber zugeht, dass, wie Bartholow angiebt, die gleichzeitige Application von Physostigmin und Atropin bei Fröschen und auch in geringerem Grade bei Warmblütern die Reflexerregbarkeit steigert und Tetanus bedingt, während durch jedes einzelne der Gifte die Reflexaction herabgesetzt wird, darüber befinden wir uns völlig im Unklaren.

Atropin als Antidot der Blausäurevergiftung. — Bekanntlich hat Preyer die antidotarische Action des Atropins bei Blausäurevergiftung nach Massgabe ihrer antagonistischen Wirkung auf das Herz angegeben. Wie schon früher Lecorché und Meuriot (Jahresber. für 1868. p. 494) haben nun auch Keen und Hare (Amer. Journ. of med. Sc. Oct. p. 442) und Bartholow (a. o. a. O.) dies physiologische Antidot völlig unbrauchbar gefunden. Bartholow lässt es nur als Stimulus der Herzaction in protrahirten Fällen von Cyanvergiftungen und bei Vergiftungen mit Blausäuremengen, die das Minimum der tödtlichen Gabe kaum übersteigen, zu.

Hyoscyamus niger L. — Eine in Greifswald vorgekommene Vergiftung durch eine Suppe, zu welcher *Bilsenwurzeln* als Suppenkraut irrthümlich verwendet waren, beobachtete Hoefer (Berl. klin. Wochensch. Oct. 21) bei drei Personen. Die Erscheinungen waren die einer leichten Belladonnavergiftung (Unruhe, Pupillenerweiterung, Pulsbeschleunigung u. s. w.) Alle Fälle verliefen günstig.

11. Apocyneae.

Gelsemium sempervirens. — Prof. Wormley in Columbus (Ohio) hat in Folge des Auftrages einer gerichtlich chemischen Untersuchung der Magencontenta einer durch das sog. Fluid Extract of Gelsemine, einer concentrirten Tinctur der Wurzel von Gelsemium sempervirens, die in America als Arzneimittel vielfach Verwendung findet und auch schon einige Male zu Vergiftungen Veranlassung gab, vergifteten Frau das fragliche Fluid Extract einer genauen Analyse unterzogen und darin zwei neue interessante Körper, ein Alkaloid, *Gelsemin*, und eine Säure, die *Gelseminsäure*, entdeckt. Das Gelsemin ist das toxische Princip, das schon zu 7,5 Milligm. Katzen in 1$^1/_2$ Stunden tödtet, während 6 Mgm. mehrstündigen Collapsus bei denselben hervorrufen. Die Erscheinungen sind bei den vergifteten Katzen im Allgemeinen den bei Menschen nach Vergiftung mit Fluid Extract of Gelsemine beobachteten gleich, Muscularschwäche, Pupillenerweiterung und Respirationsverlangsamung characterisiren das Krankheitsbild, Convulsionen fehlen. In dem von Wormley begutachteten Falle trat der Tod der im 2. Monate schwangern, sonst gesunden Frau nach 3 Theelöffeln in 7$^1/_2$ Stunde ein und dem Eintritte des Collapsus gingen Magenschmerzen, Nausea, vergebliche Brechanstrengungen und Nebelsehen voraus; der Sectionsbefund war durchweg, vielleicht von der starken Füllung beider Herzhälften mit Blutklumpen abgesehen, negativ. Das von Wormley entdeckte Gelsemin ist in seinen Reactionen nicht besonders characteristisch; Schwefelsäure giebt mit dem Alkaloid oder seinen Salzen in Substanz eine rothbraune, beim Erwärmen schöne Purpurfärbung. Viel characteristischer sind die Reactionen der Gelseminsäure, welche durch Salpetersäure gelb oder gelbroth gefärbt wird, welche Farbe nach Zusatz von Ammoniak in Blutroth, das mehrere Stunden sich hält, sich umwandelt, welche Reaction sehr scharf noch bei $^1/_{10000}$—$^1/_{30000}$ Gran ausfällt. Ausserdem besitzen die Lösungen der Alkalisalze der Gelseminsäure noch bei sehr starker Verdünnung die Eigenschaft zu fluoresciren. Es gelang Wormley, die Abscheidung der Gelseminsäure sowol als des Gelsemins aus den ihm zur Untersuchung übergebenen Objecten, obschon diese bereits zum Theil in Fäulniss übergegangen waren. Das dabei benutzte Verfahren bestand zunächst in Behandlung mit absolutem Alkohol, Abdampfen bei mässiger Temperatur bis zur Hälfte, Filtriren, und weiterem Concentriren, wobei die erhaltene Masse den Geruch des Extractum Gelsemii hatte. Diese wurde dann nochmal mit Alkohol behandelt und filtrirt, das concentrirte Filtrat mit reinem Wasser behandelt, die wässrige schwach gelbliche Lösung eingeengt, filtrirt, das Filtrat mit wenigen Tropfen Essigsäure und mit 2 Vol. reinem Aether extrahirt, der spontan verdunstet einen crystallinischen Rückstand von Gelseminsäure gab. Die durch Aether extrahirte Lösung wurde sodann alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt, wodurch nach Verdunstung das Gelsemin in unreinem Zustande als harte,

gummiartige Masse erhalten wurde, die durch Wiederauflösen in geringen Mengen schwach angesäuerten Wassers, Filtriren, Concentration des Filtrats und Behandeln mit caustischem Kali, schliesslich durch Extraction mit Aether gereinigt wurde. Die erhaltene Alkaloidmenge betrug etwa $^1/_{50}$ Gran, die genommene Quantität Fluid Extract entsprach mindestens $^1/_6$ Gran. (Amer. Journ. of Pharm. Jan. p. 1).

Prof. Bartholow in Cincinnati (Practitioner. Oct. p. 200) hat mit Gelsemin von Wormley und Gelsemiumextract Versuche an Kalt- und Warmblütern angestellt, aus denen hervorgeht, dass das Gift durch Einwirkung auf die Nervencentra lähmend wirkt, die peripherischen Nerven nicht alterirt, dagegen die Herzthätigkeit herabsetzt. Pupillenerweiterung und beschwerliches Athmen sind bei Warmblütern constante Erscheinungen. Weder Strychnin noch Physostigmin können als Antagonisten betrachtet werden. Das sog. *Resinoid* Gelsemin repräsentirt nach Bartholow nicht die Wirkung der Mutterpflanze, ist aber nichtsdestoweniger ein Americanisches Lieblingsmittel.

12. Loganiaceae.

Nachweis des Curarins. — Von C. Koch (Lit.-Vzchn. N. 44) sind auf Veranlassung von Dragendorff Untersuchungen über den chemischen Nachweis des Curarins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben ausgeführt worden, die für den Gerichtschemiker nicht ohne Bedeutung sind, da das bei subcutaner Anwendung so eminent giftige Curare in neuerer Zeit eine grössere Verbreitung gefunden hat und eine Benutzung desselben zu verbrecherischen Zwecken nicht ausser dem Bereiche der Wahrscheinlichkeit liegt. Zwar sind die toxischen Wirkungen des Curare sehr genau studirt und höchst charakteristisch, so dass dem physiologischen Nachweise für dieses Gift eine besonders hohe Beweiskraft beigelegt werden muss, aber wie in allen ähnlichen Fällen, so bleibt auch hier die Constatirung des Giftes auf chemischem Wege zur Vervollständigung des Beweises von der grössten Wichtigkeit.

Der Verfasser hat sowohl mit künstlichen organischen Gemengen als auch mit Thieren experimentirt und sich zur Abscheidung des Giftes im Wesentlichen des früher von Dragendorff (vergl. Jahresber. für 1866 S. 74) angegebenen Verfahrens bedient. Bekanntlich geht das Curarin weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung in irgend eine der gebräuchlichen Schüttelflüssigkeiten über. Auch die von Preyer vorgeschlagene Ausfällung mittelst Phosphorsäure oder Quecksilberchlorid liefert nach Dragendorff's Versuchen keine befriedigenden Resultate. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als die saure wässrige, das Alkaloid enthaltende Lösung, nachdem man sie in der bekannten Weise durch Behandlung mit Weingeist und durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol oder besser Amylalkohol von eiweiss- und schleimartigen sowie von färbenden Stoffen möglichst befreit hat, zur Syrupsconsistenz

einzudicken, den Rückstand in 95gradigen Weingeist aufzunehmen, die filtrirte Flüssigkeit mit wenig Barytwasser zu übersättigen, den Ueberschuss des Baryts durch Einleiten von Kohlensäure wieder zu entfernen und nach abermaligem Filtriren im Wasserbade zur Trockne zu bringen. Aus dem gebliebenen Rückstande nimmt Wasser das darin leicht lösliche Curarin auf. Die erhaltenen gelb oder braunroth gefärbten Lösungen sind nun für physiologische Versuche genügend rein, aber keineswegs immer für die chemischen Reactionen. Alle Versuche Koch's, auf dem Wege der Dialyse oder durch mehrmaliges Eindampfen und Wiederaufnehmen in absoluten Weingeist, die für die Farbenreactionen störenden Verunreinigungen zu entfernen, erwiesen sich als unwirksam. Dagegen führte die Wahrnehmung, dass Chloroform bei längerer Maceration das Curarin in zwar nur geringer, aber zur Hervorbringung von Farbenreactionen und physiologischen Wirkungen ausreichender Quantität löst, zu einem brauchbaren Verfahren. Die gefärbten wässrigen Curarinlösungen wurden unter Zusatz von Glaspulver eingetrocknet und der gepulverte Rückstand einige Wochen mit Chloroform in Berührung gelassen. Die in dieser Weise erhaltenen Chloroform-Auszüge waren in der Regel farblos und nur, wenn Fäces das Versuchsobject gebildet hatten, strohgelb gefärbt. Ihre Verdunstungsrückstände gaben die Farbenreactionen in schönster Weise, auch deren wässrige Lösungen deutliche physiologische Reactionen. Wurde der Glaspulverrückstand ein zweites Mal in gleicher Weise mit Chloroform behandelt, so traten die Reactionen eben so prägnant wie beim ersten Auszuge ein, ja noch bei einer dritten und vierten Extraction mit Chloroform wurden in der Regel ziemlich deutliche Reactionen erhalten.

Bezüglich der Verarbeitung von *Blut*, *Fäces* und *Erbrochenem* bemerkt Koch noch, dass er diese Objecte einfach, ohne irgend welche vorhergehende Behandlung, mit Glaspulver auf dem Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft und dann den fein gepulverten Rückstand zweimal je 24 Stunden mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei 40—50° C. ausgezogen habe. *Harn* wurde mit Barytwasser versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, dann mit Glaspulver eingetrocknet; der fein geriebene Rückstand 3 Tage mit absolutem Weingeist macerirt, der abfiltrirte Auszug eingedampft, die wässrige Lösung des Rückstandes mit Kohlensäure behandelt, nach dem Filtriren einige Mal anhaltend mit Amylalkohol ausgeschüttelt, dann verdunstet und das Zurückbleibende in wenig Wasser aufgenommen.

Bei dem beschriebenen Isolirungsverfahren kann eine Verwechselung des Curarins sowohl mit Strychnin, welches ähnliche chemische Reactionen giebt, als auch mit Methyl- und Aethylstrychnin, die ihm bezüglich ihrer physiologischen Wirkungen gleichen, völlig ausgeschlossen und bei gleichzeitigem Vorhandensein zugleich eine vollständige Trennung des Curarins von den Strychnosbasen bewirkt werden, wenn man den gereinigten sauren Auszug der Versuchsobjecte nach dem Ausschütteln mit Amylalkohol alkalisch

macht, ihn dann wiederholt mit Benzol behandelt, das die Strychnosalkaloide vollständig aufnimmt, und endlich in der angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Zur Constatirung des Curarins erwiesen sich *drei* Reactionen als brauchbar und in gleichem Grade empfindlich, nämlich das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure allein, gegen conc. Schwefelsäure und chromsaures Kali und gegen Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Bezüglich der Einwirkung der Schwefelsäure bestätigt Koch, dass $^1/_4$—$^1/_2$ Cub.-Centm. derselben sich noch mit 0,06 Milligrm. roth (nicht blau, wie Preyer angab) färbt; die Färbung wird beim Stehen dunkler und geht nach 4 Stunden in eine rosenrothe über, die noch nach 24 Stunden bemerkbar ist. Strychnin wird bekanntlich farblos von conc. Schwefelsäure gelöst. Gegen conc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat verhält sich das Curarin dem Strychnin ähnlich, nur findet bei letzterem sowohl der Uebergang der blauen Färbung in eine violette und kirschrothe, auch das Verschwinden der Färbung überhaupt viel mehr statt, als beim Curarin. Neu beobachtet von Koch ist das sehr characteristische Verhalten des Curarins gegen verdünnte Schwefelsäure (1 : 50) beim Verdunsten im Wasserbade. Sobald das Wasser grösstentheils verdampft ist, färbt sich die Lösung röthlich und bald darauf purpurroth. Diese Färbung geht bei weiterem Erhitzen in Schwarz über, hält sich aber 1—2 Stunden, wenn das Schälchen rechtzeitig vom Dampfbade entfernt wird. Fügt man chromsaures Kali zu der purpurrothen Flüssigkeit, so tritt sofort Entfärbung ein, ohne dass vorübergehende Blaufärbung wahrgenommen wird.

Die Thierversuche Koch's führten zu dem Ergebniss, dass mit Hülfe der beschriebenen Abscheidungsmethode und der so eben erwähnten Farbenreactionen der chemische Nachweis des Curarins sowohl bei letal verlaufenden als auch bei chronischen Vergiftungen gelingt. Bei Vergiftungen, die letal endeten, wurde das Curarin in allen Organen und im Harn stets, im Blut jedoch nur einmal nachgewiesen. Bei chronisch verlaufenden Fällen war das Gift im Erbrochenen und zwei bis drei Tage lang im Harn und in den Fäces nachweisbar, in letzteren sogar nach hypodermatischer Injection. Es findet damit die Angabe Bidder's (vgl. Jahresb. f. 1868 S. 529), dass das Curarin unzersetzt aus dem Körper ausgeschieden wird, ihre vollkommene Bestätigung. Wurde das Gift per os eingebracht, so traten nach letaler Dosis bei Katzen die ersten Intoxicationsphänomene erst nach etwa 45 Minnten ein und der Nachweis desselben gelang im ganzen Verlauf des Darmtractus. In forensischen Fällen sind den Versuchen zufolge Leber, Magen, Herz und Lungen diejenigen Organe, welche die meiste Aussicht zur Auffindung des Giftes gewähren. Bei nicht letal verlaufenden Vergiftungen verspricht die Untersuchung des Harns und der Fäces das Gelingen des Nachweises.

Da nach subcutaner Injection des Giftes dasselbe bei letal verlaufenen Fällen stets sehr deutlich in der Leber, bei chronischen,

wie schon erwähnt, in den Fäces nachgewiesen werden konnte, und anzunehmen ist, dass es auch in letzteren aus der Leber stammt, so erblickt Koch in der Fähigkeit dieses Organs, dem Pfortaderblute das resorbirte Curarin zu entziehen, eine der Ursachen, weshalb das per os beigebrachte Curarin so schwach wirkt. Die von Preyer aufgestellte Ansicht endlich, dass Curarin zwanzig Mal stärker wirke als Curare, fand Koch nicht bestätigt. Nur in *einem* Falle kam das von ihm dargestellte Curarin dem Curare in der Wirkung gleich, in allen anderen wirkte es sogar schwächer. Den Grund für diesen Widerspruch vermag Koch nicht anzugeben, da ein zweites wirksames Princip nach seinen in dieser Richtung unternommenen Versuchen im Curare nicht existirt. Er fand das Curarin stets um so weniger wirksam, je stärkere Basen bei seiner Bereitung zur Anwendung kamen, und hält es daher nicht für unwahrscheinlich, dass bei der Isolirung des Alkaloids eine theilweise Zersetzung eintritt, die eine bald stärkere, bald schwächere Verunreinigung desselben mit wirkungslosen Producten zur Folge hat.

Casuistik der Vergiftung mit Strychnin und strychninhaltigen Substanzen. — Ein Fall von Selbstmord mit *Battles vermin killer* zu Elton und eine Vergiftung mit Strychnin durch Unvorsichtigkeit eines Arztes finden sich kurz beschrieben im Pharm. Journ. and Transact. May. p. 728. Lange in Königsberg (Berl. klin. Wochenschr. 11) theilt einen Fall mit, wo eine wegen apoplektischer Lähmungen mit Strychnin behandelte Kranke durch ein Versehen des Apothekers, der statt 0,02 Grm. 0,08 Grm. dispensirt hatte, vergiftet wurde; das dargereichte Brechmittel wirkte in diesem Falle erst nach 2 Stunden (vielleicht wegen des angewandten Opiums?), doch verlief die Vergiftung günstig und hatte noch ausserdem den Erfolg, dass danach die Lähmung sehr bedeutend gebessert wurde.

Der Erwähnung bedürftig scheint besonders ein Fall aus Boston, welchen Gifford (Boston medic. and surg. Journ. Aug. 4) mittheilt, da er eine früher in Europa mehrfach vorgekommene gefährliche Verwechselung als nach Amerika übergesiedelt erweist. Er erkrankte dort ein dreijähriges Mädchen durch den Genuss von sieben *Wurmtabletten* an tetanischen Krämpfen, die unter Anwendung von Chloroform wichen. Obschon nun die Unmöglichkeit nicht gegeben wäre, dass, wenn diese Tabletten den Santoningehalt der bei uns gebräuchlichen Santoninzeltchen gehabt hätten, dadurch an sich Vergiftung erzeugt worden sein könnte, so hat doch die chemische Untersuchung einen Strychningehalt der sog. Worm Lozenzes ergeben, der übrigens nicht bedeutend gewesen sein kann, so dass man fast vermuthen sollte, es sei das Santonin, das zur Darstellung diente, mit Strychnin gemengt gewesen. Farbentäuschungen scheinen in Gifford's Falle gefehlt zu haben.

Ein Fall von Vergiftung eines Knaben durch Käse, welcher mit Strychnin zur Vergiftung von Ratten bestimmt war, wird im Pharmaceut. Journ. and Transact. Oct. 15. p. 307 erwähnt; derselbe ereignete sich in Bishopsfield (Chester) und verlief haupt-

sächlich in Folge der frühzeitigen Anwendung der Magenpumpe günstig.

Immunität der Affen gegen Strychnin. — Nach Theob. Ringer sind es nicht alle Affenarten, welche Immunität gegen Strychnin besitzen, so z. B. nicht der von ihm als „pouch cheek monkey" bezeichnete Affe, der allerdings grössere Mengen Strychnin als der Mensch ertrage, während der sog. „Lungoor" durch Strychnin nicht afficirt werde. (Pharm. Journ. and Transact. July 2.)

Bromkalium bei Strychninvergiftung. — Charles G. Gillespie zu *Freeport* in Pennsilvania (Amer. med. Journ. Oct. p. 470) hat in einem Falle von Vergiftung mit mindestens 0,15 Gm. Strychnin, wonach heftige Krämpfe eingetreten waren, das Bromkalium, halbstündlich zu 15 Gm. einer Lösung von 1 Th. Bromkalium in 3 Th. Wasser gereicht, wonach die Paroxysmen milder wurden, so dass nach 5 Dosen der Pat. aufstehen und gehen konnte. Grosse Prostration und mitunter leichtes convulsivisches Schaudern hielt noch einige Stunden an. Von dem Bromkalium war übrigens wenig flüssiges Extract von Hyoscyamus verabreicht, das etwas beruhigend gewirkt hatte; doch glaubt Gillespie, dass der Patient ohne das Bromkalium gestorben wäre. Es ist dies der erste Fall, wo das zuerst von Th. Husemann proponirte Mittel sich practisch bewährte.

Chloroform als Antidot bei Strychninvergiftung. — Hiefür scheint eine Beobachtung von Gobrecht (Boston med. Journ. Dcb. 15) zu sprechen, indem bei einem 20j. Mann, der 7/8 Unzen Chloroform theils inhalirt, theils mit einer nicht näher bestimmten, aber zweifelsohne grossen Menge Strychnin verschluckt hatte, keinerlei Krämpfe, sondern ein Zustand von Narkose und Anästhesie eintrat, der 36 Stunden dauerte. In einem Falle von Atlee, welcher ebendaselbst mitgetheilt ist, scheint die länger fortgesetzte Inhalation sogar bei einer Intoxication mit 20 Gr. Strychnin das Leben erhalten zu haben, insofern es dadurch möglich wurde, den Trismus zu überwinden und mittelst Brechmittel das Gift zu entleeren; in diesem Falle war übrigens das Gift kurz nach der Mahlzeit genommen.

Künstliche Respiration der Strychninvergiftung. — Da nach den Untersuchungen von Paul Hering (Einige Untersuchungen über die Zusammensetzung der Blutgase während der Apnoë. Dorpat 1867) das Blut künstlich respirirender Thiere keinen vermehrten Sauerstoffgehalt zeigt, glaubt Ebner (Lit.-Vzch. No. 46) die von Uspensky gefundene günstige Wirkung der künstlichen Respiration bei Vergiftung mit Strychnin und andere tetanisirenden Giften nicht, wie Rosenthal thut, auf die Wirkung des Sauerstoffs beziehen zu können. Da er nun fand, dass Thiere, welche nach Eingeben von Strychnin und Brucin in fortgesetzter Bewegung erhalten wurden, keine oder nur geringe Krämpfe bekamen, nimmt er an, dass die Bewegungen des Brustkorbes bei der künstlichen Respiration das die günstige Wirkung erklärende Moment seien.

Als ein Curiosum mag schliesslich noch erwähnt werden, dass James A. Eames (Brit. med. Journ. Nov. 12) alles Ernstes den Rath gibt, Vergiftete und insbesondere mit Strychnin Vergiftete bei den Beinen aufzuhängen, nachdem man ihnen zuvor eine Quantität Oel eingeflösst hat. Da er von dem letzteren Theil dieser Behandlungsweise nur die Milderung localer Aetzung erwartet, wird man bei dem Strychnismus sich mit dem Aufhängen begnügen können, das übrigens längere Zeit dauern muss, da die Wirkung in Folge einer Blutüberfüllung des Gehirns sich machen soll. Uebrigens hing man bekanntlich im Mittelalter Herzoge und Fürsten auf, wenn man sie vergiftet glaubte, damit ihnen das Gift aus Mund und Nase herauslaufen solle. An einer mit strychninhaltigem Rattengifte unabsichtlich vergifteten trächtigen Hündin hat Eames das Verfahren probat gefunden; dieselbe warf einige Zeit darauf gesunde Junge!

Empfindlichste Farbenprobe auf Strychnin. — Nach Wenzell (Amer. Journ. of Pharm. 1870. 385) verdient die grüne Lösung von 1 Th. *übermangansaurem Kali* in 2000 Th. conc. Schwefelsäure als Reagens auf Strychnin vor dem Otto'schen Reagens den Vorzug, da die Grenze der Empfindlichkeit für ersteres $^1/_{900000}$, für letzteres nur $^1/_{100000}$ ist.

Von dem Wunsche geleitet, bei der Otto'schen Strychninprobe dem Kaliumbichromat ein farbloses oder doch weniger gefärbtes und zugleich eine Färbung von grösserer Beständigkeit hervorrufendes Reagens zu substituiren, gelang es Sonnenschein (Berlin. klinisch. Wochenschr. 1870. 310), in dem *Ceroxyduloxyd* einen Körper aufzufinden, der bei wo möglich noch grösserer Empfindlichkeit die genannten Vorzüge in sich vereinigt. Man erhält dieses Reagens, indem man frisch gefälltes und in Kalilauge suspendirtes Ceroxydulhydrat so lange unter Umrühren mit Chlorgas behandelt, bis das meiste gallertartige Oxydulhydrat in das schwerere pulverige und braungelbe Oxyduloxyd umgewandelt ist. Es bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes Pulver, das mit conc. Schwefelsäure eine gelbliche, aber so wenig intensiv gefärbte Flüssigkeit erzeugt, dass dadurch bei Anstellung der Strychninprobe weder Täuschung noch Unklarheit verursacht werden kann. Die blaue Färbung ist andauernder als die unter gleichen Umständen durch das Bichromat hervorgebrachte: geht *erst nach einigen Minuten* in Violett über und dieses verwandelt sich sehr langsam in ein helles, nach Stunden, ja Tagen noch deutlich erkennbares Kirschroth. Von allen anderen in dieser Richtung durch Sonnenschein geprüften organischen Basen verhielt sich, ganz wie bei der Bichromat-Probe, nur das Anilin einigermassen ähnlich, jedoch tritt hier die Blaufärbung nicht sogleich ein, sondern erst allmälig und vom Rande der Flüssigkeit aus.

Oxaethylstrychninchlorür. — Dieses von Strecker 1869 entdeckte Derivat des Strychnins ist von E. Vaillant (Journ. de l'Anat. et de Physiol. May et Juin. p. 256) bezüglich seiner Wirkung an Fröschen, Meerschweinchen und Kaninchen geprüft. Es

besitzt nach den unter Vierordt in Tübingen angestellten Versuchen theils die Wirkung des Strychnins, theils die des Curare. Bei Fröschen bedingen Dosen unter 1 Mgm. subcutan applicirt nur Lähmung, welche 18—30 Stunden dauert, dabei sind die peripherischen Nerven gelähmt, während das Herz fortschlägt und die elektrische Reizbarkeit der Muskeln persistirt; die Lymphherzen stehen still, was alles mit der Curarewirkung übereinstimmt. Grössere Dosen dagegen (3—4 Mgm. sind in der Regel tödtlich) bedingen dagegen neben der Lähmung und nach derselben Steigerung der Reflexaction, Krämpfe und Tetanus (bei Berührung) und einen Zustand dauernder Rigidität der Muskeln; auch in der Periode der Erholung ist die Reflexerregbarkeit gesteigert. Vaillant will auch eine cumulative Wirkung kleiner Gaben bei Fröschen beobachtet haben. Werden toxische Mengen von Strychnin und Oxäthylstrychninchlorür gleichzeitig verabreicht, so treten im Wesentlichen die Erscheinungen der Strychninvergiftung ein. Kaninchen wurden durch 0,025 Gm. getödtet; kleinere Mengen bedingten Beschleunigung der Respiration und des Pulses, wobei bei weiterer Zuführung des Giftes Convulsionen und Tetanus hinzutraten. Eine Lähmung der Vagusnerven durch das Gift wurde nicht beobachtet.

Akazga. — Ueber dieses Gottesgerichtsgift aus Westafrica, von welchem wir nach Fraser im Berichte für 1867. p. 517, sowie in demjenigen von 1869 p. 523 Näheres mittheilten, liegt eine Studie von Rabuteau und Peyre (Compt. rend. LXXI. 353) vor, wozu der Letztere das Material selbst aus Afrika mitgebracht hatte. Rabuteau und Peyre concediren zwar die Analogie mit der Strychninwirkung, wollen aber einige Differenzen gefunden haben, so namentlich zu Anfange der Vergiftung ein Stadium von Paralyse, welches z. B. Frösche am Springen hindert, und auf welches bei ganz kleinen Dosen die Intoxication sich beschränkt, eine viel weniger ausgesprochene Muskelstarre im Tetanus und einen viel späteren Eintritt des Rigor mortis. Holz und Rinde der Wurzel fanden sich gleich stark, wässriges Extract schwächer als alkoholisches wirken. Frösche erholen sich wieder, wenn sie nicht binnen 3/4 Stunden zu Grunde gehen. Bei Kaninchen tödtet 1 Dgm. alkoholisches Extract, wenn dasselbe gelöst an 2 oder 3 Stellen unter die Haut gebracht wird, in 20 Minuten; applicirt man die Dosis an einer Stelle, so erfolgt nur Vergiftung von 1—2 Stunden Dauer. Künstliche Respiration wirkt lebensverlängernd. Bei Hunden, wo Rabuteau und Peyre den Tod durch Erstickung in den tetanischen Krämpfen eintreten sahen, kam auch Nasenbluten vor, das bei den Africanern, welche den Gottesgerichtstod erleiden, nicht selten sein soll; dagegen keine heisere Stimme, wie sie die Verfasser als dem Brucin eigenthümlich betrachten. Letzteres ist aber offenbar irrelevant und würde sich, wie die oben erwähnten Differenzen der Strychninwirkung bei wiederholten Versuchen wohl beseitigen.

13. Synanthereae

Santonin. — Bei Versuchen mit Santonin, welche nach Eckman (Ups. Läkarefören. Förhandl. V. 3. 237) im chemischen Laboratorium zu Upsala ausgeführt wurden, kam neben Gelb- und Violettsehen auch bei 2 Personen eine Hallucination des Geruchssinns, bestehend in der Wahrnehmung eines höchst lästigen Geruches nach faulendem Urin, nach einer Dosis von 0,225 Grm. vor, ausserdem Schwindel, Kopfschmerz nach etwas höheren Dosen. Mit Natronlauge konnte das Santonin im Urin schon 5—20 Min. nach dem Einnehmen von 0,125—0,2 Grm. Santonin und von 1 Grm. Wurmsamen und nach 0,6 Grm. noch am dritten Tage, nach 0,12—0,2 Gm. noch nach 36 und 48 Stunden nachgewiesen werden. Die Reaction des Urins zeigte sich vor Eintritt von Santoninsymptomen und überdauerte stets dies Gelbsehen und die sonstigen Phänomene des Santonismus lange Zeit.

Diese Schwedischen Versuche scheinen durch eine bereits in der Literatur des Vorjahres unter 70 aufgeführten, uns damals noch nicht zugängigen unter den Auspicien von Prof. Köhler gearbeiten Tübinger Dissertation über Santonin und Santoninnatron veranlasst zu sein. In dieser sucht Kranss die Vorzüge des Santoninnatrons als Anthelminticum zu beweisen, weil dieses Präparat die bekannten Santoninerscheinungen nicht in dem Masse wie das Santonin zu bewirken vermöge, indem es eher im Urin erscheine und viel rascher ausgeschieden werde. Da Kranss die Reaction im Urin übrigens nach Satoninnatron nicht vor 1/2 Stunde, nach Santonin nicht vor 1 Stunde gesehen haben will, scheinen die Schwedischen Untersuchungen, die nach Santonin dieselbe schon in 20 Min. constatirten, ein Hauptargument für das Santoninnatron zu widerlegen.

14. Rubiacaeae.

Chinabasen. — Ueber das *Verhalten des Chinins im Organismus und dessen Elimination* hat G. Kerner (Pflüger's Archiv für Physiol. H. 2 u. 3. p. 93) eine grössere Studie publicirt, welche zu recht interessanten Resultaten geführt hat. Zunächst constatirte er eine Verminderung des Eiweissumsatzes, indem wenigstens bei grösseren Dosen die Gesammtstickstoffausgabe erheblich vermindert wurde, was auch bei kleinen Dosen mit der Schwefelsäureausscheidung der Fall war. Besonders wurde die Excretion der Harnsäure vermindert und zwar proportional den eingeführten Chininmengen. Schon früher hat Kerner beobachtet, dass das Chinin im Organismus theilweise in amorphes Chinin übergeführt werde und als solches im Harn erscheine; neuerdings constatirte er auch, dass daneben noch als Abkömmling des Chinins ein Körper erscheint, welcher nicht bitter schmeckt, in ätzendem Kali sich löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird, mit Tannin, Platin-

chlorid, Kaliumbijodid und sämmtlichen Phosphormetallsäuren Präcipitate liefert, in überschüssiger Salpetersäure gelöst auch nach sehr starker Verdünnung wie Chinin fluorescirt und unter dem Mikroskop arragonitartige Prismen bildend oder amorph erscheint. Kerner hält diesen im Organismus erzeugten Körper wahrscheinlich für identisch mit dem von ihm mittelst Behandeln von Chinin mit übermangansaurem Kali erhaltenen, ebenfalls dimorphen

Dihydroxylchinin (vgl. Ber. für 1869 p. 314). Dieser Körper wirkt nach Kerner's Versuchen nicht in gleicher Weise auf Infusorien, weisse Blutkörperchen, Entzündung, Körpertemperatur u. s. w. wie Chinin, ist zu 0,28 Grm. subcutan bei Fröschen nicht giftig, stört zu 6,52 Gm. das Befinden von Kaninchen nicht und hat zu 8 Gm. keinen Einfluss auf das Befinden des menschlichen Organismus. Im Harn erscheint es theilweise amorph wieder, und zwar nach Kerner's Versuchen an sich erst nach 8 Stunden; mit den Fäces wird nur eine geringe Menge und zwar krystallisirt eliminirt.

Aehnliches fand Johannsen in einer unter Dragendorff ausgeführten Versuchsreihe (Lit.-Vzchn. N. 48) bezüglich der Elimination des

Cinchonins, dem, wie die Versuche ausweisen, eine der des Chinin gleiche herabsetzende Wirkung auf die Temperatur und selbst eine noch stärkere Verringerung der Harnstoffausscheidung zukommt. Auch beim Cinchoningenuss erscheint, nachdem in den ersten Stunden unzersetztes Cinchonin eliminirt worden, ein nicht bitter schmeckender und in Wasser löslicher Stoff, welcher mit keinem der von Caventon und Wilms mittelst Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydationsproducte des Cinchonins (Jahresb. für 1869 p. 316) übereinstimmt und vielleicht Dihydroxylcinchonin ist. Die Ausscheidung des Cinchonins, in $^1/_2$ Stunde beginnend, ist bei Thieren in 142 Stunden beendet, beim Menschen nach grösseren Dosen schon in 96 Stunden und nach kleineren schon viel früher. Die Ausscheidung wechselt der Menge nach in einzelnen Zeiträumen sehr. Etwa die Hälfte des Cinchonins lässt sich aus dem Urin wiedergewinnen; davon erscheint $^1/_3$ in den ersten 6 Stunden, die Hälfte in den ersten 24 Stunden, ein weiteres Viertel bis zu 48 Stunden, ein Sechstel am dritten Tage. In den Fäces findet sich das Cinchonin unverändert; die durch den Darm entfernte Menge deckt nicht die zweite Hälfte des genommenen Cinchonins. Bei Thieren findet sich Cinchonin noch nach 46 Stunden in den Fäces.

Schon nach 50 Minuten kann man das Cinchonin in allen Organen constatiren, besonders reichlich im Gehirn, im Glaskörper und der wässrigen Flüssigkeit des Auges, wo es auch längere Zeit zu verbleiben scheint.

Kerner hat die *Resorption und Ausscheidung des Chinins nach den einzelnen Salzen* verfolgt und dabei gewisse Momente hervorgehoben, welche in Bezug auf die Resorption fördernd oder hemmend einwirken. Es ergeben sich dieselben aus folgender Tabelle:

Anwendungsformen und Anwendungsweisen.	Gesammtgehalt jeder einzelnen Harnportion. Zeit der Harnentnahme nach Anwendung des Präparates.											
	15 Minuten.	30 Minuten.	45 Minuten.	1 Stunde.	3 Stunden.	6 Stunden.	12 Stunden.	24 Stunden. 1. Nachtharne.	36 Stunden.	48 Stunden. 2. Nachtharne.	60 Stunden.	72 Stunden.
1) Chinin. muriatic. amorph. (Zimmer) in 25procent. Lööung subcutan . .	1	3	5	12	24	18	25	7	1	—	—	—
2) Chinin. muriatic. in 1procentiger Lösung mit Aq. fontana verschluckt .	—	1	4	5	12	24	20	16	5	2	1	—
3) Chinin. muriat. in 1proc. Lösung mit 200 Cc. Aq. carbon. rasch verschluckt	1	4	4	8	15	19	30	12	2	1	—	—
4) Chin. muriat. in 1proc. Lösung mit 150 Cc. Aq. fontana per clysma . .	—	1	4	9	16	16	14	9	2	—	—	—
5) Chinin. muriat. in 1proc. Lösung mit 150 Cc. Aq. carbonata und 1 Stunde später weitere 100 Cc. Aq. carbonata per clysma	1	5	5	10	19	28	15	5	4	—	—	—
6) Chinin. bisulfuric. mit Sacch. lactis und einer dem zweiten Aequivalent Schwefelsäure entsprechenden Menge Natr. bicarbonic. verrieben in Oblate. (Eine sehr empfehlenswerthe Form.)	—	1	2	6	14	26	19	16	6	2	—	—
7) Chinin. carbonic., mit Sacc. Lactic verrieben, in Oblate mit 200 Cc. Aq. carbonata eingenommen	1	4	4	10	12	22	15	12	10	3	—	—
8) Chinin. sulfuric., mit Sacch. alb. verrieben, in Oblate. Gewöhnlichste Anwendungsform	—	—	5	6	13	25	18	15	8	4	1	—
9) Chin. acet. mit Sacch. alb. in Oblate	—	2	5	6	13	27	16	12	8	3	—	—
10) Chin. citric. mit Sacch. alb. in Oblate	—	1	4	7	15	29	14	10	7	4	1	—
11) Chinoidin chinovic., mit Gi. arabic. fein zerrieben, in Oblate	—	—	—	—	—	8	10	38	22	8	5	2
12) Chin. chinovic. (Mixtur von Chinin. muriat. und den entrprechenden Mengen Calcar chinovic. solut.) . . .	—	—	—	—	2	2	13	35	24	10	6	—
13) Chinin tannic. mit Zucker verrieben	—	—	—	—	—	2	9	28	17	4	2	2
14) Cort. Chinin. reg. subt. pulv. in Wasser suspendirt	—	—	—	—	—	2	3	4	9	6	3	1

In der Tabelle ist des *Chininum muriaticum amorphum* von Zimmer gedacht, welchem Kerner grosse pharmacodynamische Vorzüge nachrühmt. Dasselbe soll durch seine äussere Beschaffenheit das Kriterium vollkommener Reinheit darbieten, worüber das Nähere dem Berichte für Pharmacie anheimgestellt wird. Es ist für Kaninchen vermöge seiner rascheren Resorption giftiger als Chininum hydrochloratum, nämlich zu 0,6 Grm. in 5 Stunden verbraucht tödtlich. Es kann in allen Organen nachgewiesen werden, jedoch nicht in der Galle.

Als Unterstützungsmittel betrachtet demnach Kerner besonders die Kohlensäure, da diese die Löslichkeit im alkalischen

Blüte begünstigt, weshalb er den gleichzeitigen Gebrauch von kohlensauren Wässern oder das kohlensaure Chinin anzuwenden räth. Besonders rasch werden mit Säuerlingen in den Mastdarm gebrachte Chininlösungen resorbirt. Die störende Wirkung der Galle auf die Chininresorption, wie sie Malinin (Jahresb. f. 1868 p. 531) angab, bestreitet Kerner zwar nicht, glaubt aber sie weniger bedeutend anschlagen zu müssen, weil bei Einverleibung von Chinin mit Galle nur wenig Chinin mit den Fäces entleert wird. In der Tabelle drücken, wie leicht ersichtlich, die Ziffern die Procente des im Harn wieder ausgeschiedenen Chinins auf das eingenommene Quantum bezogen aus. Die Chiningaben waren nüchtern genommen, zur Bestimmung der ausgeschiedenen Mengen diente Kerner's Fluoroskop, dessen im vorigen Jahresberichte Erwähnung gethan wurde. Man vergleiche in der Tabelle namentlich, wie wenig Chinin bei Einführung von China in Substanz zur Resorption gelangte.

Coffea arabica. — *Nachweis des Theïns im Harn.* — Nach Versuchen, die O. Hammarsten auf Anregung von Almén ausgeführt hat (Upsala Läkareförenings Förhandlingar. V. 685), lässt sich zwar das Theïn aus Harn, den man direct damit versetzt, mit Hülfe der Dragendorff'schen Abscheidungsmethode leicht isoliren und dann sicher constatiren, aber es gelang nicht, das Alkaloid nach dem Genuss von starkem Thee, oder selbst von 6 Centigrm. Theïn im darauf gelassenen Harn aufzufinden. Hammarsten glaubt, obgleich er die Möglichkeit nicht bestreitet, dass nach noch grösseren Dosen das Theïn im Urin auftreten könne, daraus schliessen zu dürfen, dass in einem Vergiftungsfalle, wo der Genuss von Thee seitens des Kranken stattgefunden hat, die Anwendung des Dragendorff'schen Verfahrens zur Auffindung etwa vorhandener giftiger Alkaloide zu Missdeutungen nicht führen könne. Dasselbe giebt auch Johannsen (Lit.-Vzchn. N. 48) nach desfallsigen Versuchen an.

15. Umbelliferae.

Conium maculatum L. — Ueber die neueren Untersuchungen von Schroff (Wochenbl. der ärztl. Gesellsch. zu Wien. 1) bezüglich der Activität der Schierlingssamen aus verschiedenen Vegetationsperioden, wodurch die Widersprüche in den Angaben von Schroff und Ladé in befriedigender Weise dahin erklärt werden, dass die unreifen Samen der einjährigen Pflanze am wenigsten, die in der Entwicklung ziemlich vorgerückten Samen der zweijährigen Pflanze am meisten und auch mehr Conium enthalten, als die nur im zweiten Jahre vorkommenden reifen Samen, muss auf das Referat für Pharmacie und Pharmacognosie verwiesen werden. Eine sehr ausgedehnte, in Gaz. méd. de Paris durch eine Reihe von Nummern hindurch gehende Arbeit von Martin Damourette und Pelvet ist uns in Folge des Krieges nicht vollständig zu Gesicht gekommen und muss daher dem nächstjährigen Referate überwiesen werden.

Nachweis des Coniins. — Mit welchen Schwierigkeiten der sichere Nachweis des Coniins in Vergiftungsfällen noch immer verbunden ist, und wie vorsichtig überhaupt der Gerichtschemiker bei Abgabe seines Urtheils in solchen Fällen sein muss, wo es sich um Gifte handelt, für welche unzweideutige Reactionen nicht bekannt sind, zeigt ein Fall (mitgetheilt im N. Jahrb. f. Pharmacie 1870, und daraus in d. Pharmac. Zeit. f. Russl. 1870. S. 604), wo ein Mann angeblich mit Wasserschierlingswurzeln vergiftet sein sollte, und daraufhin dessen Eingeweide einer Untersuchung auf Coniin (?!) unterzogen wurden. Apotheker Helm in Danzig, der die erste Untersuchung ausführte und sich dabei des von Duflos angegebenen Verfahrens bediente, erklärte, dass nicht alle, die Anwesenheit des Coniins unterstützenden Reactionen wahrgenommen werden könnten und es deshalb mindestens unentschieden bleiben müsse, ob dieses Gift vorliege. Dagegen gab Professor Sonnenschein, dem eine neue Untersuchung anvertraut wurde und diese im Wesentlichen nach dem Verfahren von Stas ausführte, die bestimmte Erklärung ab, dass die Eingeweide Coniin enthielten. Derselbe stützte dieses Gutachten auf folgende von ihm wahrgenommene Beobachtungen:

1) Der Geruch des von ihm isolirten Präparats war ekelhaft, an Mäuse und Schierling erinnernd, der Geschmack scharf und tabakartig; 2) ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab entwickelte bei der Annäherung weisse, sich senkende Nebel; 3) ein Tropfen der Lösung gab auf dem Objectträger mit Silberlösung einen anfangs weissen Niederschlag, der beim Stehen metallisches Silber ausschied; 4) Jodlösung erzeugte in der Lösung einen braunrothen, später heller werdenden Niederschlag; 5) die salzsaure Lösung hinterliess beim Verdunsten auf dem Objectgläschen eine krystallinische Masse, die unter dem Polarisations-Mikroskope ein prachtvolles Farbenspiel zeigte; 6) die gleiche Lösung gab mit Platinchlorid ölige Tropfen, die nach einigem Stehen rothgefärbte Säulen ausschieden, welche frei von regulären Krystallen waren; 7) Gerbstoff gab damit eine weissliche Trübung; 8) Palladiumchlorür gab einen braunrothen Niederschlag; 9) bei Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wurde Geruch nach Buttersäure entwickelt.

Bei dem Widerspruch, der zwischen beiden Gutachten bestand, wurde die Entscheidung zunächst des Medicinalcollegiums zu Königsberg und dann der K. wissenschaftl. Deputation für das Medicinalwesen in Berlin angerufen. Beide Behörden sprachen sich zu Gunsten des ersten, vom Apotheker H. abgegebenen Gutachtens aus. Insbesondere erhob die zuletzt genannte Behörde gegen die Beweisführung des Professors S. die Einwände, dass die unter 1 und 9 angeführten Beobachtungen als rein subjective den bedenklichsten Irrthümern ausgesetzt seien; dass die unter 2 erwähnte Nebelbildung bei allen flüchtigen Basen stattfinde; dass die unter 3, 4, 6, 7 und 8 genannten Reactionen vielen, theilweise selbst den meisten Alkaloiden zukomme, ja dass die Gerbsäurereaction sogar von der Mehrzahl aller organischen Körper hervorgebracht

werde; dass endlich auch die als besonders wichtig betonte, unter 5 mitgetheilte Beobachtung bei zahllosen krystallinischen Körpern gemacht werden könne.

Wir können diese Einwürfe nur als vollständig begründete anerkennen. Unseres Erachtens würde die erste, den an Mäusen und Schierling erinnernden Geruch betreffende Wahnehmung des Professor S., trotz ihres subjectiven Characters, noch die beweisendste sein, wenn nicht bekannt wäre, dass der dem Coniin zugeschriebene Geruch bei sehr kleinen Mengen desselben kaum wahrgenommen wird, ja wahrscheinlich gar nicht einmal der reinen Base, sondern vielleicht ihren Zersetzungsproducten angehört, da er um so weniger auffallend hervortritt, je reiner das Alkaloid ist (man vergl. dies. Jahresber. für 1869 S. 530). Wir haben bei Abscheidungsversuchen von kleinen Mengen Coniins aus organischen Massen den specifischen Geruch desselben stets um so mehr zurücktretend gefunden, je mehr Sorgfalt auf seine völlige Reindarstellung verwendet wurde. Alle übrigen von Professor S. namhaft gemachten Reactionen beweisen für die Anwesenheit von Coniin im Untersuchungsobject so gut wie gar nichts.

Oenanthe crocata L. — Ein Vergiftungsfall durch die Wurzel dieser Umbellifere bei einem Fuhrmann, der sie, um sich von Scorbut zu curiren, mit dem er sich behaftet glaubte, in der Voraussetzung, dass es wilde Pastinaken seien, ass, wird im Pharm. Journ. and Transact. Aug. 6. p. 910 erwähnt. Schäumen des Mundes und Lividität des Gesichts sind die angegebenen Symptome, welche dem in $1^1/_2$ Stunden erfolgenden Tode vorangingen. Im Magen wurde $^1/_2$ Tasse voll von der Wurzel gefunden. Auch das Pferd, welches der Vergiftete mit der Wurzel gefüttert, starb in $2^1/_2$ Stunde.

Thapsia garganica. — L. Nisseron (Union méd. 3) beschreibt einen Fall von acuter Blasenentzündung, welcher offenbar dem Auflegen eines grossen Thapsiorpflasters (Taffetas de Thapsia Leperdriel) auf die Brust ihre Entstehung verdankte, welches in dem betreffenden Falle heftige Schmerzen und reichliche Eruption an der Applicationsstelle hervorgebracht hatte. Der Urin enthielt kein Eiweiss. Es scheint allen Ersatzmitteln der Vesicatore vom Cardol bis zu dem in Frage stehenden Pflaster schliesslich dieselbe reizende Wirkung auf die Harnwerkzeuge zuzukommen, deren vermeintliches Fehlen ihnen die Einführung in den Arzneischatz eintrug.

16. Ranuncalaceae.

Napellin. — In einer Untersuchung über die Einwirkung diverser Gifte auf die Muskelcontractionen haben Buchheim und Eisenmenger (Lit.-Vzchn. N. 57) auch Napellin geprüft, wobei sie jedoch nicht angeben, ob sie das von Hübschmann aus Aconitum Napellus gewonnene oder das — von Hübschmann mit jenem identificirte Acolyctin aus Aconitum Lycoctonum benutzt haben. Jedenfalls ergaben sich Differenzen gegenüber dem von Schroff untersuchten Napellin aus dem deutschen Sturmhut, das

eine gleiche Wirksamkeit wie das Aconitin haben sollte, indem Frösche, die Buchheim und Eisenmenger mit 1,7 bis 8 Mgm. vergifteten, zwar schnappende Athembewegung, Unruhe, krampfhaftes Zucken und Beeinträchtigung der Bewegung bekamen, aber sich im Laufe einiger Stunden wieder vollständig erholten, was offenbar bei gleichen Mengen (deutschen) Aconitins nicht der Fall gewesen sein wäre. Auch ist das Verhalten der Muskelcontractilität beim Aconitin ein ganz anderes, wie beim Napellin, indem es bei ersterem dem auffallenden Verhalten bei Veratrin, bei dem letzteren dagegen von dem normalen Muskelverhalten sich nicht sehr verschieden verhält. Es wäre eine genaue Erforschung der Napellin getauften Körper vom chemischen und physiologischen Gesichtspunkte aus recht erwünscht, denn, wie dies Flückiger in seiner Arbeit über die Aconitumalkaloide (vgl. den Bericht für Pharmacie) gezeigt hat, bis jetzt ist unser Wissen darüber Stückwerk.

Aconitin und Pseudaconitin. — Die auf diese Körper bezüglichen, theilweise auch auf das physiologische Verhalten sich beziehende Arbeiten von Flückiger und Th. Husemann haben schon im Berichte für Pharmacie p. 110—112 so ausführliche Erörterung gefunden, dass wir uns hier mit ihrer blossen Erwähnung begnügen können, zumal da weitere Versuche von beiden Seiten in Aussicht stehen.

17. Menispermeae.

Nachweis des Pikrotoxins. — Da die bisherigen Arbeiten über den Nachweis des Pikrotoxins lediglich dessen Auffindung im Bier anstrebten, so hat Woldemar Ganss (Pharm. Zeitschr. f. Russl 1870. S. 481) sich bemüht, dieselben durch Versuche über Wiedergewinnung dieses Giftes aus Speisegemengen zu vervollständigen und dabei zugleich festzustellen gesucht, wie sich die Quantität des wiedergewonnenen Pikrotoxins zur ursprünglichen Menge bei Anwendung verschiedener Isolirungsmethoden verhält. Bei Befolgung des Verfahrens von W. Schmidt (man vergl. dies. Jahresber. für 1863 S. 36) mit der von Dragendorff empfohlenen Modification (Entbleien der mit Bleiessig ausgefällten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff) wurden von 0,10 Grm. in 1 Liter Bier gelösten Pikrotoxins nur 0,0416 Grm. wieder erhalten, wovon obendrein mehr als die Hälfte in der zur Klärung benutzten Thierkohle und den Bleiniederschlägen stecken geblieben war. Wurde, wie Köhler (man vergl. dies. Jahresb. f. 1867 S. 528) empfiehlt, mit Weglassung der Kohle nur durch Ausfällen mit basisch-essigsaurem Blei und nachheriges Einleiten von Schwefelwasserstoff gereinigt, aber Amylalkohol statt Aether als erste Schüttelflüssigkeit benutzt, so betrug unter sonst gleichen Umständen die Gesammtmenge des wiedergewonnenen Pikrotoxins 0,0474 Grm., wovon nur 0,012 Grm. aus den Bleiniederschlägen erhalten wurden. Bei gleicher Behandlung eines 1/2 Pfund betragenden, zum grössten Theile aus gehacktem Fleisch bestehenden Speisegemenges wurden von 0,10 Grm. zugesetzten Pikrotoxins im Ganzen 0,0428 Grm. wiedererhalten. Am

günstigsten stellte sich das Verhältniss, als der Verf. die Behandlung mit Kohle und das Ausfällen mit Bleiessig ganz vermied und blos durch wiederholtes Ueberführen aus einem Lösungsmittel in ein anderes das Gift schliesslich im reinen Zustande isolirte. Es wurde dabei das mit Pikrotoxin (0,10 Grm.) versetzte Speisegemenge (1/2 Pfund) mit Wasser im Wasserbade erwärmt, dann zur Extractconsistenz eingedunstet und nach Zusatz von Glaspulver mit Weingeist von 95 % mehrmals ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden verdunstet, der Rückstand in säurehaltigem Wasser aufgenommen und diese Lösung nach vorgängigem starken Eindampfen wiederholt mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand der vereinigten Amylalkohol-Auszüge wurde in Weingeist von 55 % gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand wieder in angesäuertem Wasser aufgenommen und diese Lösung nun mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand gab endlich mit Weingeist eine klare wasserhelle Lösung, aus der das Pikrotoxin bei langsamem Verdunsten in schönen Krystallen erhalten wurde. Die Gesammtmenge desselben betrug 0,0625 Gm., also mehr als 3/5 der angewandten Mengen. Indem somit der Verlust sich bei dieser Methode geringer herausstellt, als bei den früher befolgten, ausserdem den Vortheil gewährt, dass damit die Untersuchung auf sämmtliche Alkaloide verbunden werden kann, glaubt Ganss, sie für die gerichtlich-chemische Expertise empfehlen zu können.

Bezüglich der Identitätsreactionen des Pikrotoxins bemerkt Ganss, dass Langley's Reaction (vergl. dies. Jahresb. f. 1863. S. 36), wonach eine Mischung von Pikrotoxin mit 3—4 Th. Salpeter und Schwefelsäure auf Zusatz von Kalilauge eine ziegelrothe Färbung annehmen soll, höchst unzuverlässig sei, da er öfters nur einen schnell vorübergehenden röthlichen Schimmer erhielt; auch dürfe dabei nur Schwefelsäure von mittlerer Concentration angewendet werden. Die violette Färbung, die auch Köhler mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat beim Pikrotoxin beobachtete, konnte niemals wahrgenommen werden; die Färbung war rothbraun und von den Krystallen des Chromats aus bildeten sich apfelgrüne Streifen. Sehr schön und beständig zeigte sich dagegen die orangerothe Färbung mit conc. Schwefelsäure allein. Zur Unterscheidung von den Alkaloiden kann das Vermögen des Pikrotoxins benutzt werden, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu Kupferoxydul zu reduciren. Sehr characteristisch sind die Krystalle des Pikrotoxins, welche besonders schön aus weingeistiger Lösung, jedoch nur, wenn diese ganz frei von harzigen Beimengungen ist, erhalten werden. Es sind rosetten- oder büschelförmig vereinigte seidenartige Nadeln.

18. Papaveraceae.

Casuistik der Vergiftung mit Opium und Opiumpräparaten. — Trotz der besseren Einrichtungen, welche man in den letzten Jahren in England in Bezug auf den Giftverkauf getroffen hat, sind

Medicinalvergiftungen durch Opium und Opiumpräparate ausserordentltch häufig geblieben. Im Mayhefte des Pharm. Journ. p. 726 werden verschiedene Todesfälle durch narkotische Tränkchen zusammengestellt, die noch aus dem Jahre 1869 (December) stammen. Es handelt sich um ein drei Wochen altes Kind, das einen Schlaftrunk zum Nimmerwiedererwachen erhielt (Mile End), um ein 10 Wochen altes Kind (Warrington), das 12 Tropfen 3 mal täglich erhalten sollte, statt dessen aber von der einfältigen Mutter die ganze Mixtur auf einmal erhielt, um bald zu ewiger Ruhe zu gelangen, endlich um ein 4jähriges Kind, dass von einem Kräutermanne eine opiumhaltige Medicin neben Gummiguttpulvern erhielt, die 2 Gran dieses drastischen Stoffes pro dosi erhielten! In Camden Town (ebendas. p. 727) starb ein an Lungencongestion leidender Mann durch eine Dòsis Opium und Ricinusöl, die in St. Pancras Infirmary für einen anderen Patienten bestimmt war. In *Hemyock* starb ein 2jähriges Kind, dem in der Apotheke statt des sog. Godfrey's Cordial das opiumreichere Laudanum liquidum verabreicht war (ibid). In Bristol starb eine Dame, die als Hypnoticum eine zu grosse Dose von *Battleys sedative solution*, die sie früher gegen Schlaflosigkeit häufig gebrauchte, genommen hatte (ebendas. p. 728); in Kilmarnock ein Kind, welches von *Lococks pulmonic wafers* eine nicht bestimmte Quantität verschluckt hatte, in 12 Stunden (Pharm. Journ. Oct. 6. p. 286). In einem an derselben Stelle erwähnten Falle von Selbstmord eines an Geisteskrankheit Leidenden ist es nicht klar, ob Opium oder Chloroform oder beides genommen war, doch erwähnen wir den Fall, weil die bei dem Verstorbenen gefundene Opiumtinctur ihm in der betreffenden Droguenhandlung von der Tochter des Hauses, einem 14jährigen Mädchen, verkauft worden war! Ebenso unklar ist ein ebendas. Oct 29. p. 317 erwähnter Fall, wo das bekannte *Chlorodyn* (Mischung von Morphin und Chloroform) zu 3½ Drachme genommen zu sein scheint, vielleicht aber auch noch ausserdem Laudanum.

Ein von Dobbie in Glasgow (Brit. med. Journ. July 9) beobachteter Fall von Selbstvergiftung mit Opiumtinctur einer an Geisteskrankheit leidenden Dame ist dadurch von Interesse, dass die bedeutende Quantität von 2 Unzen keine erheblichen Intoxicationserscheinungen zu Wege brachte; trotzdem dass die Vergiftete nicht an Opiumgenuss gewöhnt war und trotzdem das Gift bei leerem Magen einverleibt war, trat erst nach 2½ Stunden Uebelkeit ein, und die dann angewendeten brechenerregenden Mittel wirkten so günstig, dass am Morgen darauf die Vergiftete sich ganz wohl befand.

Nachweis von Morphin und Strychnin nebeneinander. — C. Neubauer (aus Wittstein's Viertelj. f. pract. Pharmac. in Pharmac. Zeitschr. f. Russl. 1870. S. 661) berichtet über eine von ihm ausgeführte gerichtlich-chemische Expertisė einer Vergiftung mit einer Mischung von Morphin und Strychnin. Es wurde bei der Untersuchung der Leichentheile das Verfahren von Stas mit den von Otto empfohlenen Modificationen (man vergl. hierüber dies.

Jahresbericht Jahrg. 1867. S. 548) in Anwendung gebracht, also die Trennung der beiden Alkaloide darauf basirt, dass Aether nach Otto's Angabe einer mit überschüssiger Natronlauge versetzten wässrigen Flüssigkeit nur das Strychnin und nicht das Morphin entzieht, worauf dann letzteres durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann. Dabei zeigte sich nun, dass diese Trennungsmethode auch bei sorgfältigster Beobachtung aller angegebenen Vorsichtsmassregeln keineswegs vollkommen befriedigende Resultate liefert. Die ersten beiden Aether-Auszüge hinterliessen beim Verdunsten auf Uhrgläschen harzige Ringe, der dritte einen Harzring mit vereinzelten kleinen Kryställchen, der vierte und fünfte endlich ganz reine Krystalle, die das ganze Uhrglas überzogen. Diese Krystalle waren das reinste Morphin und zeigten keine Spur von Strychnin-Reaction, während sie doch nach Otto nur Strychnin hätten sein sollen. Alles Strychnin war in den Rückständen der drei ersten Aether-Auszüge enthalten, aber auch hier von so viel Morphin begleitet, dass die Strychnin-Reaction nicht in genügender Reinheit hervortrat. Erst als diese drei Rückstände wieder in saurem Wasser aufgenommen wurden, um mit der Lösung die Otto'sche Trennung nochmals zu wiederholen, gelang es, reine Krystallisationen von Strychnin zu erhalten. Uebrigens traten die mit Aether ausgeschüttelten alkalischen Flüssigkeiten, sowohl die letztere als namentlich die erste an Amylalkohol noch erhebliche Mengen von Morphin ab. — Die nämlichen Erfahrungen wurden bei der Analyse der Leichentheile eines Hundes gemacht, der an der gleichen Alkaloid-Mischung zu Grunde gegangen war.

Nachweis der Opiumalkaloide Kodeïn, Thebaïn, Papaverin und Narceïn. — Da die therapeutische Verwendung der genannten Opiumalkaloide in neuerer Zeit häufiger empfohlen ist, dieselben also immerhin einmal zu medicinalen oder absichtlichen Vergiftungen Veranlassung geben könnten, so hat B. Schmemann (Lit.-Verz. Nr. 50) auf Anregung Dragendorff's Untersuchungen über den chemischen Nachweis derselben in thierischen Flüssigkeiten und Geweben ausgeführt. Bezüglich der zur Abscheidung benutzten Methoden, sowie der zur Erkennung verwendeten Identitätsreactionen hat die Arbeit zu keinen erheblichen neuen Resultaten geführt, da nach beiden Richtungen Kubly und Dragendorff (vergl. Jahresber. 1867. S. 534) bereits früher eingehende Studien unternommen hatten. Jedoch hat der Verfasser die Empfindlichkeitsgrenzen der zum Nachweise dieser Alkaloide dienenden Reagentien mit Sorgfalt festgestellt und verweisen wir dieserhalb auf die Originalabhandlung.

Das *Kodeïn* geht nach Schmemann aus saurer Lösung in Benzol, Chloroform und Petroleumäther nicht über, aber ziemlich reichlich in Amylalkohol; alkalischen Lösungen wird es leicht durch Benzol, Chloroform und Amylalkohol entzogen, nicht durch Petroleumäther. Bei den Abscheidungsversuchen wurde vom Verfasser Benzol zum Ausschütteln benutzt. Die an Thieren angestellten Experimente ergaben, dass das Kodeïn bei letaler Dosis in allen Or-

ganen, mit Ausnahme des Gehirns, der Milz und des Dickdarms, mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Bei subcutaner Application gewähren in forensischen Fällen Leber, Nieren und Blase, Herz, Lungen und Blut die meiste Aussicht auf Wiederauffindung des Giftes. Bei nicht letal verlaufenden Vergiftungen wird das Alkaloid unzweifelhaft durch den Harn eliminirt und kann darin leicht nachgewiesen werden. Der Fäulnissprocess übt keinen zersetzenden Einfluss auf das Kodeïn aus.

Das *Thebaïn* zeigt gegen die gebräuchlichen Schüttelflüssigkeiten ein ganz ähnliches Verhalten wie das Kodeïn. Bei den Versuchen wurde auf die Beobachtung von Hesse (Annal. d. Chem. und Pharm. CLIII. 62) Rücksicht genommen, wonach das Thebaïn durch verdünnte Mineralsäuren rasch zersetzt wird und das gebildete Zersetzungsproduct mit conc. Schwefelsäure nicht mehr die tief rothe Färbung erzeugt, welche das unveränderte Thebaïn damit hervorbringt. Es stellte sich heraus, dass das Zersetzungsproduct sich gegen Schüttelflüssigkeiten ganz wie das Alkaloid selbst verhält und im Allgemeinen ähnliche Reactionen wie dieses giebt. Nur mit conc. Schwefelsäure erzeugt es anfangs eine *blaue* Färbung, die aber bald in's Röthliche übergeht. Die Thierversuche ergaben, dass das Thebaïn im lebenden Organismus grösstentheils zersetzt wird und nur zu einem Theil im Magen, Leber, Dünndarm, Blase und Nieren wieder aufgefunden werden kann. In den übrigen Organen, sowie in dem während des Lebens der vergifteten Thiere gelassenen Harn gelang der Nachweis nicht. Dass die Zersetzung nicht durch das Abscheidungsverfahren allein veranlasst war, folgt daraus, dass die Resultate nicht günstiger ausfielen, wenn zur Extraction der Objecte an Stelle des schwefelsäurehaltigen Wassers essigsäurehaltiges Wassers in Anwendung gebracht wurde. Uebrigens gelang es Schmemann niemals, das Hesse'sche Zersetzungsproduct nachzuweisen; es muss sich dasselbe also entweder im lebenden Organismus gar nicht bilden, oder doch sofort weiter zersetzen.

Vom *Papaverin* hatte Hesse (in der oben citirten Arbeit) nachgewiesen, dass die bisher für characteristisch für dieses Alkaloid gehaltene Blaufärbung mit kalter concentrirter Schwefelsäure auf einer Verunreinigung beruht, indem mit Hülfe von Oxalsäure völlig gereinigtes Papaverin sich darin farblos löst und erst beim Erwärmen damit eine violette, bei längerem Erhitzen dunkelviolette Färbung hervorbringt. Schmemann hat bei seinen Versuchen zwei Sorten Papaverin benutzt, solches, welches sich mit Schwefelsäure blau färbte, und solches, welches sich darin farblos löste. Es ergab sich dabei, dass mittelst Benzol leicht eine Trennung der reinen Base von dem sie begleitenden, seiner chemischen Natur nach noch unbekannten, mit Schwefelsäure sich blau färbenden Stoffe bewirkt werden kann. Während nämlich erstere weder aus saurer noch aus alkalischer (entgegen den früheren Angaben) Lösung durch Benzol aufgenommen wird (daher Benzol mit Vortheil zur Reinigung der wässrigen Flüssigkeiten benutzt werden kann), geht

letzterer aus alkalischer Lösung leicht in dieses Medium über, worauf dann das Alkaloid selbst am besten durch Chloroform ausgeschüttelt wird. Bezüglich der Nachweisbarkeit des *reinen* Alkaloids stellte sich heraus, dass dasselbe, wenn es per os in den Körper eingeführt war, in allen Organen mit Ausnahme der Milz, durch die chemischen Reactionen leicht dargethan werden kann. Gelangte es dagegen auf subcutanem Wege in den Körper, so gestatteten nur Nieren, Blase, Leber und Dünndarm einen deutlichen Nachweis. Dem Fäulnissprocess scheint es wenigstens kurze Zeit widerstehen zu können. Der mit conc. Schwefelsäure sich blau färbende Stoff scheint im Magen unzersetzt zu bestehen, dagegen nach der Aufnahme in das Blut grösstentheils zersetzt zu werden. Er wurde am deutlichsten im Magen, in der Leber und Milz, spurenweise auch im Herzen, in den Lungen und im Blut wieder aufgefunden.

Das *Narceïn* geht nach Schmemann's Versuchen, im Widerspruch mit den früheren Angaben Kubly's, aus alkalischen Lösungen sehr reichlich in Chloroform über, während Benzol und Amylalkohol nur Spuren desselben aufnehmen. Das Chloroform verdient daher zum Ausschütteln dieser Base unbedingt den Vorzug. Auch zum Reinigen der sauren wässrigen Lösung ist es in der Regel mit Vortheil zu verwenden, indem es zwar derselben etwas Alkaloid entzieht, was Petroleumäther nicht thut, dafür aber auch die Verunreinigungen viel vollständiger entfernt als dieser. Natürlich müssen alsdann auch die sauren Chloroformauszüge auf Narceïn geprüft werden. Die Ergebnisse der Thierversuche waren zunächst, dass das Alkaloid in allen Organen und Flüssigkeiten, die man zur Constatirung einer Vergiftung zu benutzen pflegt, mit Deutlichkeit nachgewiesen werden kann und dass Harn und Darmtractus als besonders günstige Untersuchungsobjecte zu betrachten sind. Sie stellten ferner heraus, dass das in den Magen gebrachte Narceïn zum grössten Theile resorbirt, und dann theils durch die Nieren, theils durch die Leber eliminirt wird. Den zersetzenden Einflüssen fäulender thierischer Materien scheint das Gift nicht besonders gut zu widerstehen.

Wirkung der Opiumalkaloide auf Vögel. — S. Weir Mitchell (Amer. Journ. of Med. Jan. p. 14) gelangte zu folgenden Schlüssen hinsichtlich des Einflusses der Opiumalkaloide auf Vögel:

1. Vögel (Enten, Hühner und Tauben) lassen sich nicht tödtlich vergiften durch Opium crudum, wässriges Opiumextract oder Acetum Opii (black drop) bei innerlicher Darreichung, während Morphinsalze in enormen Dosen (10—12 Gran) gegeben werden müssen, um, in derselben Weise administrirt, tödtliche Wirkungen hervorzubringen.

2. Morphinsalze, subcutan in grossen Mengen angewendet, verursachen niemals Schlaf oder Stupor, sondern wirken als Excitans (convulsionenerregend) auf die motorischen Centren. In einigen Fällen haben die Spasmen einen tetanischen Character; aber bei

der Ente näheren sie sich am meisten den typischen Strychninkrämpfen.

3. Thebaïn ist ein tetanisirendes Agens und steht im Range nur dem Strychnin und Brucin nach. Narcotin, beinah wirkungslos beim Menschen, tödtet Vögel, wenn es hypodermatisch angewendet wird in Dosen von 2—7 Gran. Codeïn ist ein tödtliches convulsionenerregendes Agens bei Vögeln (Tauben). Meconin verursacht Emesis, wenn es innerlich gegeben wird und ist unschädlich bei subcutaner Anwendung. Narceïn hat keinen bemerkbaren Einfluss, nur stört es etwas die Athemfunction. Keines dieser Agentien bewirkt Schlaf bei Tauben, Enten oder Hühnern.

Codeïn. — Falck (Deutsche Klinik. 25—31. 33. 34.) hat in ausführlicher Weise die von Wachs (vgl. Jahresber. für 1868. p. 546) u. A. im Marburger pharmacologischen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Codeïn zu publiciren begonnen; doch ist die Arbeit noch nicht vollendet und muss bis zum nächstjährigen Berichte ausgesetzt werden.

Thebaïn — Falck (Deutsche Klinik 14. 15) hat das Thebaïn von Hesse (vgl. diesen Jahresber. p. 180) mit dem früher von ihm und Müller (vgl. Jahresber. für 1868. p. 545) geprüften Thebaïn von Merck verglichen und beide qualitativ gleichwirkend (tetanisirend) gefunden. Quantitativ wirkten in Falck's Versuchen gleiche Mengen von Hesse's Präparate bei Kaninchen rascher tödtlich, während bei einem Parallelversuche am Hunde Merck's Thebaïn stärker schien.

19. Cucurbitaceae.

Momordica Elaterium. — Eine Geschichte des Elateriums, sorgfältig nach den Quellen bearbeitet, im Verein mit seinen phytochemischen, forensisch-chemischen und physiologischen Versuchen giebt H. Köhler (Virch. Arch. XLIX. 406. L. 273 und 375). Da über letztere bereits im vorjährigen Berichte p. 540 ausführlich referirt wurde, genügt es, auf die grössere Arbeit hinzuweisen.

20. Leguminosae.

Physostigma venenosum Balfour. — Nach den Versuchen von Laborde und Léven (Gaz. méd. de Paris. 3) kann das Blut eines mit Calabarbohnenextract vergifteten Thieres auf ein anderes toxisch wirken. Als die wesentlichste Erscheinung betrachten dieselben das Muskelzittern, das sie als Folge directer Reizung des Rückenmarkes ansehen und welches die verschiedensten Grade der Intensität hat und mit gleichzeitiger Paralyse einhergeht. Den Tod erklären sie für einen asphyktischen, entweder in Folge von Lähmung der Athemmuskeln oder in Folge von Paralyse des respiratorischen Centrums.

Cytisus Laburnum L. — Wie es gekommen ist, dass in den Versuchen von Dougall (Glasgow medic. Journ. Aug.) Schoten,

Blüthen und unreife, sowie reife Schoten und Samen als solche oder im Aufguss innerlich gegeben, bei Kaninchen und ihm selbst keinerlei Symptome hervorriefen, während ein Infus der Rinde auf Kaninchen tödtlich wirkte, ist kaum zu begreifen. Jedenfalls ist sein Schluss ungerechtfertigt, dass nur die Rinde toxisch sei und dass die Vergiftungen mit anderen Pflanzentheilen des Goldregens nur daraus zu erklären seien, dass gleichzeitig Genuss von Rindentheilen stattgefunden habe. Das im N. Jahrbuche der Pharmacie XXXI. 93—215 von Ref. beschriebene stark giftige Cytisin findet sich sowohl in den unreifen als in den reifen Samen in grosser Menge, wie dies mit Recht die Redaction des Glasgow med. Journ. hervorhebt.

Vergiftungen durch Cytisus Laburnum sind aus diesem Jahre zwei zu erwähnen, darunter eine mit tödtlichem Ausgange, welche Wheelhouse (Brit. med. Journ. Jan. 22) bei einem 5½j. Mädchen beobachtete. Dasselbe scheint in zwei getrennten Zeiten unreife Schoten gekaut und gegessen zu haben, aber, obschon gleich nach dem erstmaligen Genusse Uebelsein, Schmerzen in der Herzgrube und im Leibe sich einstellten, wurde doch erst nach dem zweiten Male, wo ausser den genannten Symptomen noch Kopfweh, Pupillenerweiterung, Kälte der Beine, grosse Unruhe und Reizbarkeit eingetreten waren, ärztliche Hülfe gesucht; trotz der letzteren kam es jedoch am folgenden Tage zu einem soporösen Zustande bei fortdauerndem Erbrechen und Purgiren und kleinem schwachen Pulse und obgleich sich nach einigen Tagen die gastrischen Erscheinungen verloren, trat doch am 9. Tage der Tod ein. In dem zweiten, von Tinlay (Lancet; Aug. 6) beobachteten Falle, der in 8 Tagen mit Genesung endigte, hatte ein 18j. Mädchen 2—3 Stunden lang ein fingerdickes, 2—3 Zoll langes Stück eines Goldregenzweiges, ausserdem auch einige Blumen gekaut und war danach an Magenkrampf, Uebelkeit, Durst, Vomituritionen erkrankt, auch stellte sich grosse Schwäche ein, während Erbrechen und Durchfälle fehlten.

c. Gifte und Arzneimittel des Thierreichs.

1. Arachniden.

Ueber eine *giftige Spinne Neuseelands*, welche dort allgemein mit dem Namen *Katipo* belegt wird, macht Wright (Med. Times and Gaz. Nov. 12. p. 570) Mittheilung. Er beobachtete selbst einen Fall von Vergiftung durch den Biss des Katipo, die sich nicht allein durch eine heftige Entzündung und Anschwellung der Bissstelle manifestirte, sondern auch durch Steifigkeit der Unterkiefer, grosse Schwäche und starke Verlangsamung der Herzschläge (bis auf 12 Schläge in der Minute), anfangs Blässe und später Cyanose, zeitweises Stillstehen der Respiration. Auf den äusserlichen Gebrauch von Ammoniak und innerliche Darreichung von Stimu-

lantien orfolgte in wenigen Tagen Genesung. Ausserdem theilt er noch drei vom Missionar Chapman beobachtete Fälle mit, wovon einer (bei einem Mädchen) tödtlich verlief, ein anderer durch rasche örtliche Behandlung rasch geheilt wurde. Nach der Meinung der Eingeborenen bedingt der Biss der Spinnen längeres Siechthum. Uebrigens scheint es 2 Arten von Katipo's zu geben, die beide etwa $^1/_2$—1 Zoll Durchmesser besitzen, von denen die eine glänzend schwarz ist und einen rothen Fleck auf dem Rücken hat, während der anderen dieser Fleck fehlt; letztere soll in Gärten und alten Gebäuden, erstere am Seegestade leben. Nähere zoologische Mittheilungen über den Katipo sind erwünscht.

2. Insecten.

Lytta vesicatoria. — Wie gefährlich die äussere Application von grossen Vesicatoren ist, beweist ein von Campbell (Brit. med. Journ. June 4) mitgetheilter Fall, wo ein athletisch gebauter Mann durch die ihm wegen einer Bronchitis verordnete Application einer cantharidinhaltigen Flüssigkeit (Burt's liquor vesicatorius) auf je 5 Quadratzoll Haut an jeder Brusthälfte die exquisiten Erscheinungen der Cantharidenvergiftung, insbesondere heftigen Tenesmus (Stuhlzwang) und Micturition (Harndrang), so wie ein Gefühl von Depression des Gemüthes bekam. Campbell nimmt eine Idiosynkrasie an, weil die betreffende Flüssigkeit niemals bei anderen Kranken ähnliche Symptome bedingt habe und weil es nicht feststehe, dass cantharidinhaltige Flüssigkeiten die bekannten ungünstigen Nebenwirkungen der Fliegenpflaster besässen, doch lässt sich nicht absehen, weshalb eine Resorption des Cantharidins, zumal wenn, wie in diesem Falle, nach der Einreibung ein warmer Breiumschlag applicirt wird, aus solchen Lösungen nicht erfolgen sollte und die bestrichene Hautstelle ist offenbar gross genug, um die Intoxication auf ganz natürliche Weise zu erklären. Der Urin des Vergifteten enthielt viel Urate, aber kein Eiweiss. Therapeutisch scheinen warme Clystiere und Chlorodyn dem Kranken am meisten Erleichterung verschafft zu haben.

3. Reptilien.

Wie beträchtlich die Verheerungen sind, welche die giftigen Schlangen in tropischen Gegenden anrichten, davon giebt eine Mittheilung von T. D. Brighton (Pharm. Journ. and Transact. Oct. 1. p. 278) aus dem District Culna in der Provinz Burduan in Bengalen Zeugniss. In diesem Districte von 80 Q.-Meilen mit 300000 Einw. soll täglich 1 Todesfall durch Schlangenbiss durch die Polizei bekannt gemacht werden, die Summe aller derartigen Unglücksfälle aber sicher das Doppelte betragen. Es wären das 700 Todesfälle im Jahre, vorausgesetzt, dass nicht gewisse Monate frei von Schlangen sind.

4. Säugethiere.

Wurstvergiftung. — Dr. Müller in Minden hat in der Deutschen Klinik (Nr. 3. 4. 6. 11. 13. 14. 17. 19. 22. 25. 27. 30. 31. 33. 37. 38. 39) die Fortsetzung seiner auf Quellenstudium gestützten Arbeit über Botulismus gegeben, die manche irrige Anschauungen aufklärt, jedoch, weil eines gedrängten Auszuges unfähig, im Original nachzusehen ist. Zur Casuistik des Botulismus bringt Baumann in Crailsheim (Würtemb. Corresp.-Bl. 22) einen nicht uninteressanten Beitrag. Eine Mutter und ihr 8jähriges Töchterchen, welche zusammen eine ihrem Ansehen nach frische Leberwurst gegessen, sowie Magd und Taglöhnerin, die jede eine Leberwurst derselben Beschaffenheit verzehrt hatten, verfielen nach 5—6 Stunden in eine offenbar die Charaktere der Wurstvergiftung tragende Affection, wofür ausser den gastrischen Symptomen besonders die Röthung im Halse und auf der Zunge, die Halblähmung der Musculatur, die Pupillenerweiterung und die Lähmung des oberen Augenlides sprechen. Von Würsten aus derselben Fabrik, die gleichzeitig und zwar Tages zuvor angefertigt sein sollten, hatten mehrere andere Personen angeblich ohne Schaden genossen, auch der behandelnde Arzt, so dass die sonderbare Hypothese nahe liegt, es haben nur in den betreffenden Würsten Entwicklung des Wurstgiftes stattgefunden. Die Genesung folgte in verhältnissmässig kurzer Zeit; so dauerte z. B. die Ptosis nur 1 Tag.

Anhang: Oleum animale foetidum. — Ueber diesen Stoff und dessen Constituentien hat C. Werber jun. eine toxikologische Studie (Arch. der Pathol. p. 545) publicirt, deren Resultate er folgendermassen zusammenfasst:

1. Sowohl das Oleum animale foetidum, als das Ol. Dippelii sind in hohem Grade giftige Substanzen, deren Wirkung besonders auf Gehirn und Rückenmark sich erstreckt, indem sie Somnolenz, Krämpfe und Lähmung hervorrufen. Das Herz scheint wenig afficirt zu werden.

2. Verschiedene Sorten des Thieröls verhalten sich sowohl in ihrer quantitativen, chemischen Zusammensetzung als in dem Grade ihrer Giftigkeit verschieden. Oleum animale foetidum wirkt am schwächsten.

3. Die Wirkung tritt ein, gleichviel, ob das Gift in den Magen gelangte oder vom subcutanen Zellgewebe resorbirt oder in Dampfform eingeathmet wird.

4. Die Träger dieser Giftigkeit sind verschiedene flüchtige Basen, die Pyridinbasen und das Pyrrhol.

5. Die Pyridinbasen sind in ihrer Wirkung verschieden. Die drei niedriger siedenden (Pyridin, Picolin und Lutidin) rufen Stupor und allgemeine Lähmung, aber keine Krämpfe hervor, wirken also mehr auf das Gehirn. Die höher über 160° siedenden Basen (Collidin und Parvolin) erzeugen dagegen Dyspnoë, heftige allgemeine klonische Krämpfe und Lähmung, ihre Wirkung ist also mehr auf das Rückenmark gerichtet.

6. Das Pyrrhol wirkt den niedriger siedenden Pyridinbasen ähnlich; es erzeugt Stupor und Lähmung.

7. Die einzelnen Pyridinbasen zeigen eine mit dem Steigen ihres Siedepunkts zunehmende Heftigkeit der Wirkung, so dass das höchst (über 200°) siedende Parvolin dem Nicotin an Giftigkeit nahe kommt.

8. Sâmmtliche Basen coaguliren das Eiweiss und bewirken dadurch eine Reizung der Applicationsstelle.

9. Die isomeren Anilin und Picolin zeigen wesentlich verschiedene Wirkungen.

10. Collidin und Parvolin wirken dem Anilin ähnlich, aber viel heftiger; letzteres nähert sich dem Nicotin.

11. Zur Erkennung des Thieröls ist ausser dem charakteristischen Geruch die starke Pyrrholreaction seiner Dämpfe zu benutzen. Bei Vergiftung mit Pyrrhol selbst ist das Gift durch die Reaction sowohl im Blut, als im Harn und Fruchtwasser leicht nachzuweisen, durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Prüfung der entweichenden Dämpfe mit dem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenholz; für die übrigen Basen besitzen wir noch keine entsprechend scharfe Erkennungsmittel.

C. Allgemeine toxicologische Studien.

1. *Nachweis der Alkaloide.* — Nach Hager (Pharmac. Centralhalle 1869. 131) ist die Empfindlichkeit der *Pikrinsäure* als Reagens für manche Alkaloide eine sehr bedeutende. Auch gewährt dieselbe den Vortheil, dass man damit die Alkaloide aus stark schwefelsaurer Lösung fällen kann, und zwar in einigen Fällen ganz vollständig. Nicht gefällt werden durch das Reagens besonders englisches Atropin (vergl. Jahresber. f. 1869. S. 304), Morphin, Coffeïn und alle Glucoside. In concentrirteren und nicht sauren Lösungen von Morphin und englischem Atropin bringt zwar die Pikrinsäure einen Niederschlag hervor, aber derselbe ist in Wasser leicht löslich und verschwindet bei der Verdünnung schnell wieder. Gefällt werden u. a. die Strychnin-, China- und die meisten übrigen Opiumalkaloide, Veratrin und Aconitin.

2. *Ueber die pharmakologische Gruppe des Curarins.* — Die Reihe der Stoffe, welche nach Art des Curarins wirken, d. h lähmend, und zwar zunächst auf die peripherischen Nervenendigungen, ist durch eine Studie von Buchheim und Loos (Lit.-Vzchn. N. 56) nicht unerheblieh gemehrt worden, namentlich durch eine Anzahl bisher theils nicht bekannter, theils nicht pharmacologisch untersuchter Ammoniumbasen, ferner durch das bekannte Spaltungsproduct des Narcotins, welches Wöhler Cotarnin benannte, endlich durch das wässrig. spirituöse Extract von Anchusa officinalis. Alle diese Stoffe stehen indess selbst schwachen Curaresorten an Intensität der Wirkung nach und können sich noch viel

weniger mit dem Curarin messen, das nach den Untersuchungen von Buchheim und Loos noch 10 mal stärker als ihr Curare wirkte. Buchheim und Loos wiesen nach, dass alle diese Stoffe auch die quergestreiften Muskeln nicht völlig intact lassen. Unter den Ammoniumbasen scheint der Grad der Giftigkeit nicht davon abzuhängen, ob die fraglichen Substanzen in ihren äusseren Eigenschaften mit dem Curarin übereinstimmen oder nicht; beides ist z. B. mit dem Methylveratrin und Methyldelphinin der Fall, von denen letzteres dem Curare an Wirksamkeit am nächsten kommt, während Methylveratrin viel weniger giftig wirkt. Es ist auch die Intensität der Ammoniumbase nicht abhängig von der Grösse der Wirkung der Pflanzenbase, von der sie erhalten wurde; so wirkt Methylchinidin viel energischer als Methylcinchonin und Methylchinin. Zwischen Aethyl- und Methylbasen soll kein erheblicher Unterschied bestehen; Amylbasen wirken bald kräftiger, bald minder energisch als Methylbasen. Alle diese Sätze sind auf Versuche an Fröschen gegründet, in welchen bestimmt wurde, welche Quantität der einzelnen Substanzen im Stande sei, 1) die Hinterbeine zu lähmen, 2) vollständige Paralyse zu bedingen und 3) die Reflexerregbarkeit aufzuheben. Das Nähere besagt darüber die folgende Tabelle, welche über alle von Buchheim und Loos geprüften Substanzen Auskunft gibt, wobei wir jedoch hervorheben müssen, dass die angewendete Curare-Art relativ schwache Wirksamkeit zeigte, indem namentlich von Pelikan und Bidder, aber auch von Schroff u. A. Curare-Arten früher geprüft sind, die mindestens eine 8 mal grössere Activität besassen.

	Deutliche Lähmungserscheinungen in den hinteren Extremitäten.	Alle willkürlichen Bewegungen sind aufgehoben.	Reflexthätigkeit vollkommen geschwunden.
1. Curarin	0,0000025	0,000005	0,000008
2. Curare	0,0000025	0,00005	0.00008
3. Schwefelsaures Methyldelphinin	0,0001	0,00025	0,0005
4. Methyldelphinin	0,00016	0,00025	0,0005
5. Schwefelsaures Methylstrychnin		0,0005	0,0008
6. Jodwasserstoffsaures Methylatropin	0,0005		0,001
7. Jodwasserstoffsaures Methylchinidin	0,00055	0,0008	0,0016
8. Schwefelsaures Aethylstrychnin	0,0005	0,0016	0,0025
9. Schwefelsaures Aethylbrucin	0,0008	0,0016	0,0025
10. Jodwasserstoffsaures Methylbrucin	0,0008	0,0016	0,0025
11. Schwefelsaures Methylchinin	0,0008	0,0016	0,0025
12. Schwefelsaures Methylcinchonin	0,0008	1,0016	0,0025
13. Jodwasserstoffsaures Amylcinchonin	0,0025		0,005
14. Cotarnin	0,0016	0,005	0,0075
15. Amylveratrin		0,0025	unrein
16. Methylveratrin		0,005	0,01
17. Schwefelsaures Methylnicotin		0,033	0,1
18. Jodwasserstoffsaures Methylnicotin		0,05	
19. Jodwasserstoffsaures Aethylnicotin			0,15
20. Schwefelsaures Aethylnicotin			0,2
21. Anchusaextract			0,25

3. *Ueber Einwirkung von Herzgiften auf die Muskelcontractilität.* — Nach physiologischen Versuchen, welche Buchheim mit Weyland (vgl. Lit.-Vzchn. des Vorjahres N. 69) einerseits und mit Eisenmenger (Lit.-Vzchn. N. 57) andrerseits über die Wirksamkeit verschiedener die Herzaction herabsetzender Stoffe auf die Muskelcontractilität mit feinen Apparaten (Myographion von Helmholtz) angestellt hat, gibt es zwei Classen der fraglichen Gifte: 1) solche, welche dieselben Curven wie der normale Muskel liefern und 2) solche, bei welchen die Zeit der Muskelzuckung verlängert ist. Zu der ersten Classe gehören Brechweinstein, Galle, Kalisalze, Saponin und Sanguinarin. Die zweite Classe zerfällt in solche, wo die Verlängerung eine sehr beträchtliche ist, mehr als das Hundertfache der normalen beträgt, und solche, wo sie unbedeutend ist, das Zwei- oder Dreifache beträgt. An der Spitze der ersten Abtheilung steht Veratrin, dem sich Aconitin, Delphinin, Emetin und Sabadillin anreihen; die andre Abtheilung umfasst Napellin, Chinin, Digitalin, Convallamarin, Cocain, Theobromin, Coffeïn und das Asiatische Pfeilgift Antjar. In der Mitte zwischen beiden Classen steht Chloroform, bei dem die Verlängerung der Contractionszeit die 25—30fache ist.

4. *Ueber die Wirkung der Abführmittel.* — Radziejewsky hat im 1. Hefte des Archives für Anat. und Physiol. eine schon beim Quecksilber und beim Crotonöl erwähnte grössere Arbeit über Abführmittel publicirt, welche namentlich über die chemischen Bestandtheile der Fäces in normalem Zustande und nach Abführmitteln sorgsame Forschungen enthält und in der er zu dem Endresultate kommt, dass die Entleerungen nach Abführmitteln Darminhalt, nicht Transsudat, wie man bisher annahm, seien. Näher darauf einzugehen müssen wir uns versagen.

Druckfehler:

S. 5 Z. 15 von oben l. Belanger anstatt Balanger.
» 34 » 18 » unten l. Fristedt » Eckman.
» 143 » 11 bis 12 von u. l. „bis zu einer Höhe von nur“ anstatt „in einer Seehöhe“.
» 249 » 22 von oben l. „nach“ anstatt „auch“.

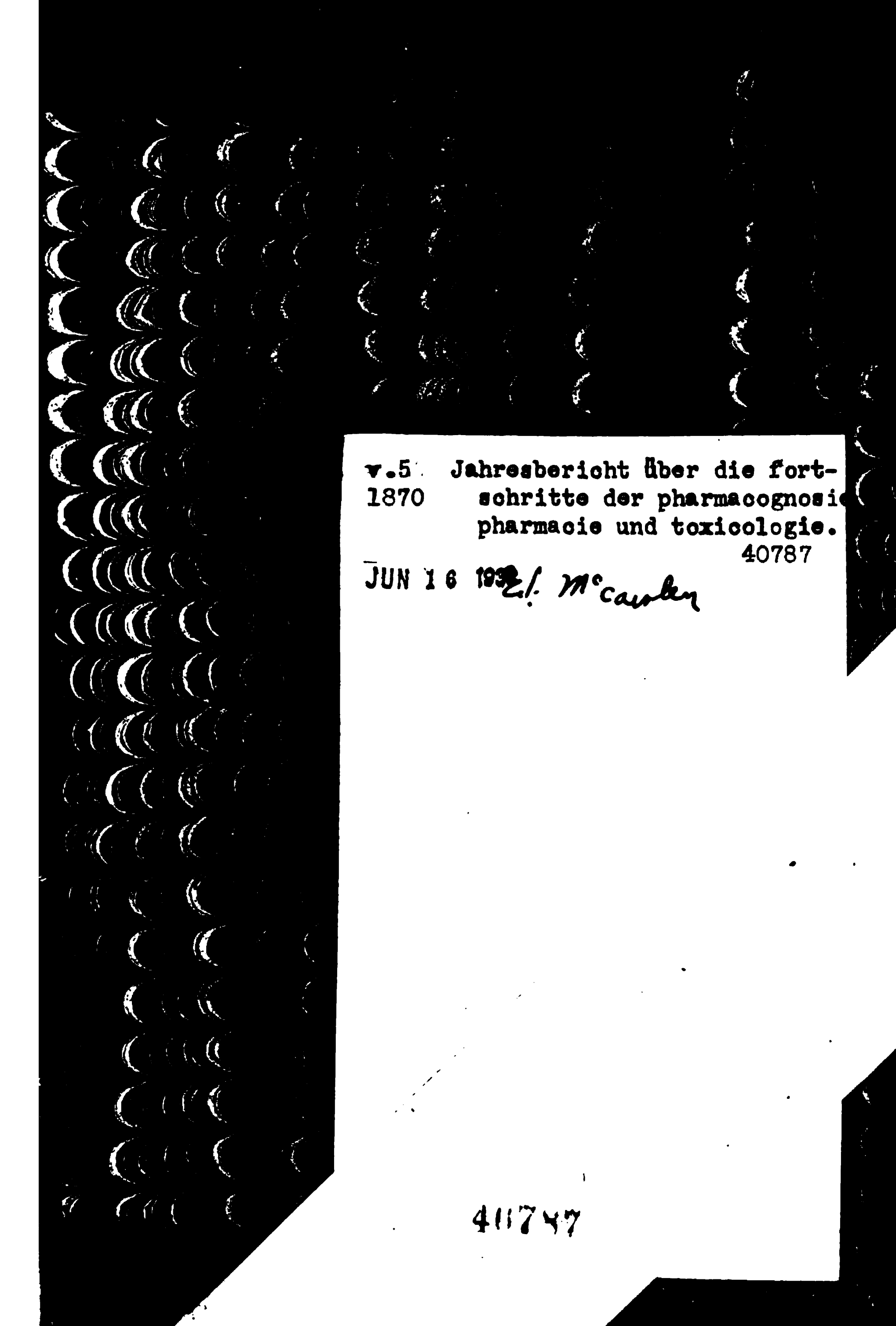
I. Namen-Register.

II. Sach-Register.



Druck der Univers.-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.




v.5 Jahresbericht über die fort-
1870 schritte der pharmacognosi
pharmacie und toxicologie.
40787
JUN 16 193